ГЕОРГИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ АКИМОВ

Некролог

23 января 1953 г. после тяжелой болезни скончался выдающийся физико-химик нашей страны, крупнейший деятель советской науки о коррозии металлов и металловедения Георгий Владимирович Акимов.

В развитии учения о коррозии металлов наша страна всегда занимала одно из самых передовых мест. Выдающиеся успехи науки о коррозии металлов за последние 20 лет неразрывно связаны с именем талантливого советского ученого-коммуниста, заслуженного деятеля науки и техники, Георгия Владимировича Акимова.

Г. В. Акимов родился в 1901 г. в семье учителя ремесленного училища. По окончании средней школы в 1918 г. Г. В. Акимов поступил в Московский государственный университет на физико-математический факультет. Однако обстоятельства того времени не позволили Г. В. Акимову продолжать образование. Семнадцатилетним юношей Георгий Владимирович уходит добровольцем в ряды Красной Армии и принимает активное участие в гражданской войне. Находясь в Красной Армии, в марте 1920 г. Георгий Владимирович вступил в ряды Коммунистической партии и беззаветно служил делу партии до последних дней своей жизни.

После окончания гражданской войны Георгий Владимирович был откомандирован для продолжения образования в Московское высшее техническое училище на химический факультет и стал специализироваться по металлургии и металловедению.

В 1926 г. Г. В. Акимов окончил химический факультет МВТУ, получив звание инженера-технолога, и начал свою научную и инженерную деятельность в авиационной промышленности, которая в то время еще только создавалась. Перед нашей страной стояла задача освоения и создания новых коррозионностойких легких сплавов, нержавеющих и жаропрочных сталей, необходимых для самолетов и моторов. Георгий Владимирович горячо взялся за разрешение этих задач.

Г. В. Акимов создал первую специализированную коррозионную лабораторию и предпринял глубокие теоретические и практические исследования по коррозии металлов. Уже ранние работы Г. В. Акимова отличались научной глубиной, оригинальностью и большим практическим значением. Наиболее крупными исследованиями, выполненными в 1927 — 1932 гг., являются: исследование коррозионного поведения дуралюмина в контакте с другими металлами, метод защиты алюминиевых сплавов при помощи протекторов, исследование коррозионного поведения заклепочных швов и установление надлежащих составов заклепок, защита алюминиевых сплавов при помощи металлизации и др.

В 1927 г. Г. В. Акимовым было открыто и объяснено защитное действие цинка на алюминий и его сплавы, хотя в литературе тогда установилось противоположное мнение — о невозможности осуществления подобной защиты. В этом же году при обсуждении полученных результатов по металлическим контактам Г. В. Акимов пришел к идее о многоэлектродных системах. В 1928 г. Г. В. Акимовым была написана монография «Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении», которая долгое время являлась единственным руководством по вопросам коррозионного поведения металлических материалов.

В 1929—1931 гг. Г. В. Акимов проводит цикл работ по нержавеющим сталям и разрабатывает новые стали. Фронт научных исследований Г. В. Акимова непрерывно возрастает.

В 1933—1938 гг. Георгием Владимировичем были предприняты: широкая разработка теории многоэлектродных систем, выяснение закономерностей в области процессов коррозии с кислородной и водородной деполяризацией, исследования по неравновесным электродным потенциалам чистых металлов и твердых растворов. Эти работы были доложены на ряде съездов, конференций и опубликованы как в виде статей, так и в виде отдельных монографий.

Г. В. Акимов в 1931 г. впервые организует кафедру по коррозии металлов в Московском институте цветных металлов и читает там первый курс по этой дисциплине.

В результате научной и педагогической деятельности Г. В. Акимов создает наиболее крупную в мире школу советских коррозионистов, широко известную своими работами.

В 1939 г. Г. В. Акимов избирается членом-корреспондентом Академии наук СССР. С этого времени, наряду с продолжением своей деятельности по авиационной промышленности, Г. В. Акимов руководит работами по коррозии металлов в Институте физической химии АН СССР. Отличительной чертой созданных Г. В. Акимовым лабораторий является их тесная, неразрывная связь с промышленностью, что позволяет ему осуществлять быструю практическую реализацию последних достижений науки. В 1947 г. Г. В. Акимов организует Комиссию по борьбе с коррозией металлов при ОХН АН СССР, где плодотворно работает в качестве ее председателя, возглавляя борьбу с коррозией металлов в нашей стране. Под его руководством успешно организуется сеть коррозионных станций в СССР и разрешается ряд крупнейших проблем борьбы с коррозией.

С 1949 г. до последних дней своей жизни Г. В. Акимов являлся директором Института физической химии АН СССР и одновременно продолжал руководить отделом коррозии этого же института и лабораторией ВИАМ. С этого же времени Г. В. Акимов является членом редакционной коллегии Журнала физической химии. Научная деятельность Г. В. Акимова весьма многогранна. Широко известны его фундаментальные исследования в области коррозии металлов, среди которых особенно следует отметить:

1. Работы по необратимым электродным потенциалам металлов, играющим большую роль в теории коррозии. В них впервые было показано значение неравновесных потенциалов в процессах коррозии, получен

исключительно большой экспериментальный материал и разработана теория необратимых потенциалов.

2. Работы по теории многоэлектродных гальванических систем и применение ее к вопросам коррозии. Идея о корродирующем металле, как многоэлектродной системе, была впервые выдвинута Г. В. Акимовым в 1927 г.

В последние годы Г. В. Акимовым с учениками завершена разработка теории многоэлектродных систем, позволяющая решать весьма важные теоретические и практические вопросы коррозии сложных металлических систем.

3. Работы по изучению электрохимических свойств защитных пленок, в которых впервые была показана связь защитных пленок с электрохимическими факторами (возникновение анодных, катодных и инертных участков). В этих же работах была однозначно показана связь пассивности нержавеющих сталей с защитными пленками.

4. Работы по изучению механизма коррозионного процесса. Особенно большой вклад Г. В. Акимовым и его школой был сделан в области изучения процессов коррозии с кислородной деполяризацией. Как известно, к этим именно процессам принадлежат наиболее важные технические случаи коррозии железа и алюминия. Здесь были открыты и объяснены новые закономерности; например, установлен характер связи коррозионного тока с площадью катода, независимость коррозионного тока в широком диапазоне от изменений омического сопротивления, начальных потенциалов электродов и площади анода.

5. Работы по изучению микрогальванических элементов, в которых при помощи тонких методов исследования на реальных структурных составляющих сплава впервые удалось количественно подтвердить гипотезу о микроэлементах.

6. Работы по изучению электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов в окислителях.

Г. В. Акимов широко известен также своими работами в области физико-химии металлов. Им опубликован цикл исследований о внутренних превращениях и технологических свойствах нержавеющих сталей, сыгравших большую роль при освоении производства нержавеющих сталей в СССР. Им возглавлены работы в области физических методов исследований металлов, в том числе в области электронной микроскопии и ультразвуковой дефектоскопии жаропрочных сплавов, сталей и алюминиевых сплавов.

Теоретические работы, проведенные Г. В. Акимовым, позволили разрешить ему целый ряд практических проблем, из которых наиболее важные:

1. Разработка новых методов защиты алюминиевых сплавов.
2. Разработка методов протекторной защиты конструкции.
3. Разработка защиты от газовой коррозии.
4. Разработка новых методов физико-химического исследования металлов.

Г. В. Акимовым опубликовано около 200 научных работ. Помимо научных статей, им написано пять монографий и один учебник. Из этих работ книга «Теория и методы исследования коррозии металлов» была удостоена

Сталинской премии. За выдающиеся работы по изучению электрохимии защитных пленок в 1952 г. Георгий Владимирович удостоен премии им. Д. И. Менделеева.

За свою научную плодотворную работу Г. В. Акимов награжден Правительством двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и трижды удостоен звания лауреата Сталинской премии. Ему присуждено почетное звание заслуженного деятеля науки и техники.

Передовой советский ученый—коммунист Г. В. Акимов умел талантливо сочетать глубокие теоретические работы с разрешением важных практических проблем. Г.В. Акимов самоотверженно отдал все свои силы и знания на пользу и благо нашей Великой Родины.

Память о Георгии Владимировиче — выдающемся патриоте нашей Родины навсегда сохранится в истории отечественной науки.

В. П. Батраков
М. М. Куртепов
Н. Д. Томашов

О ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА КАТОДА

А. К. Лоренц

Современная теория перенапряжения водорода не дает объяснения весьма существенной зависимости перенапряжения от природы металла катода *.

При ближайшем рассмотрении опубликованных экспериментальных данных по перенапряжению водорода на разных металлах обнаруживаются зависимости перенапряжения от некоторых свойств металлов. Одна из таких зависимостей [1] приведена здесь в виде эмпирического уравнения.

Для экспериментальных данных, полученных измерениями перенапряжения водорода на ряде металлов в разбавленных растворах кислот (при температуре $\sim 20°$), это эмпирическое уравнение имеет вид:

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\beta \cdot 10^6}}. \qquad (1)$$

Здесь β см²/кг — сжимаемость металла катода, известная в настоящее время для всех металлов [2], и a — постоянная из эмпирического уравнения Тафеля [3]:

$$\eta = a + b \ln i, \qquad (2)$$

где η — перенапряжение водорода, i — катодная плотность тока.

В таблице приведены, по литературным данным [4—13], наиболее надежные значения величин a и показано хорошее их согласие с величинами, рассчитанными по уравнению (1).

Для перенапряжения водорода на таллии, свинце и кадмии измерениями Я. М. Колотыркина и Л. А. Медведевой [5] и Я. М. Колотыркина и Н. Бунэ [6] получено по два уравнения:

для таллия

$$\eta = 1{,}38 + 0{,}14 \lg i,$$
$$\eta = 1{,}55 + 0{,}14 \lg i;$$

для свинца

$$\eta = 1{,}40 + 0{,}12 \lg i,$$
$$\eta = 1{,}56 + 0{,}12 \lg i;$$

для кадмия

$$\eta = 1{,}27 + 0{,}12 \lg i,$$
$$\eta = 1{,}40 + 0{,}12 \lg i.$$

Переход от одного уравнения к другому связан с прохождением величины перенапряжения водорода через потенциал нулевого заряда катода φ_0.

Для $\eta < \varphi_0$ пригодно первое уравнение, для $\eta > \varphi_0$ — второе.

В таблице для этих металлов показаны оба значения постоянной a уравнения (2).

* Хотя автор обнаруживает незнание основных работ советских ученых, выясняющих зависимость перенапряжения от природы металлов, однако замеченная им эмпирическая зависимость может иметь интерес для исследователей, работающих в данной области.

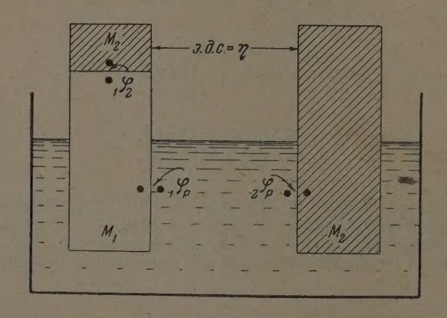
Редакция

Металл	Сжимаемость $\beta \cdot 10^6$ см²/кг [2]	a рассч. по уравнению (1)	a по литературным данным	
Hg	3,9	1,49	1,46	[4]
Tl	2,92	1,41	1,38—1,55	[5]
Pb	2,4	1,4	1,40—1,56	[6]
Cd	1,95	1,28	1,27—1,40	[5]
Sn	1,95	1,28	1,24	[7]
Zn	1,71	1,24	1,23*	—
Ag	0,99	0,99	0,95	[8]
Cu	0,72	0,82	0,79	[9]
Au	0,58	0,69	0,75	[8]
Fe	0,59	0,70	0,72	[10]
Co	0,54	0,64	0,62	[11]
Ni	0,53	0,63	0,60	[12]
Pt	0,36	0,33	0,30*	—
Mo	0,35	0,31	0,29	[13]
W	0,32	0,23	0,23	[13]

* По измерениям автора.

Для объяснения зависимости, выраженной уравнением (1), естественно привести здесь те общие соображения, из которых это уравнение было найдено.

Согласно определению, перенапряжение водорода равно электродвижущей силе ячейки, составленной из обратимого водородного электрода



и второго электрода, на котором при катодной поляризации от постороннего источника тока выделяется водород.

Схема такой ячейки показана на рисунке.

Здесь M_1 — электрод, на котором происходит выделение водорода (вспомогательный анод для поляризации электрода M_1 на рисунке не показан); M_2 — обратимый водородный электрод. Цепь ячейки правильно разомкнута, т. е. здесь э. д. с, равная η, показана между точками на поверхности двух кусков одного металла M_2 и равна сумме трех скачков потенциала:

$$\text{э.д.с} = \eta = {}_1\varphi_2 - {}_1\varphi_p + {}_2\varphi_p. \tag{3}$$

${}_1\varphi_2$ — скачок потенциала на границе металлов, образующих электроды, ${}_1\varphi_p$ и ${}_2\varphi_p$ — скачки потенциалов на границах электрод/раствор.

Скачок потенциала на границе металлов ${}_1\varphi_2$ (при отсутствии тока в цепи ячейки) может быть выражен уравнением, соответствующим равновесию при контакте этих металлов [14]:

$${}_1\varphi_2 = \frac{\mu_2^e - \mu_1^e}{F}. \tag{4}$$

Здесь μ_1^e и μ_2^e химические потенциалы электронного газа в металлах M_1 и M_2.

Из (3) и (4):

$$\text{э.д.с} = \eta = {}_2\varphi_p + \frac{\mu_2^e}{F} - {}_1\varphi_p - \frac{\mu_1^e}{F}. \tag{5}$$

Величины μ_2^e и ${}_2\varphi_p = \text{const} + \frac{RT}{F}\ln[H_3^+O]$, относящиеся к обратимому водородному электроду, могут быть приняты постоянными, и тогда перенапряжение водорода на разных металлах, при прочих равных условиях, из уравнения (5) можно записать так:

$$\eta = C_1 + \frac{RT}{F}\ln[H_3^+O] - {}_1\varphi_p - \frac{\mu_1^e}{F}. \tag{6}$$

По А. Н. Фрумкину [4], ${}_1\varphi_p$ — скачок потенциала на границе между металлом и раствором при выделении водорода на электроде и η — перенапряжение водорода на этом электроде имеют следующие выражения:

$${}_1\varphi_p = -\frac{2RT}{F}\ln i + \frac{2RT}{F}\ln[H_3^+O] - \psi_1 + C_2, \tag{7}$$

$$\eta = \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[H_3^+O] + \psi_1 + C_3. \tag{8}$$

Здесь $[H_3^+O]$ — концентрация ионов водорода в растворе, ψ_1 — потенциал диффузной части двойного электрического слоя.

Из сочетания (6) и (7) получаем

$$\eta = \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[H_3^+O] + \psi_1 - \frac{\mu^e}{F} + C. \tag{9}$$

В этом уравнении, в отличие от уравнения (8), зависимость η от природы металла катода выражена двумя членами $\frac{\mu^e}{F}$ и C. Здесь постоянная C зависит от природы металла в такой же мере, как и постоянная C_2, вошедшая в состав C из уравнения (7).

Доминирующее значение члена $\frac{\mu^e}{F}$ по сравнению с C можно показать эмпирическим путем.

При $i = 1$ А/см², $\eta = a$ и из уравнения (9)

$$a = C - \frac{RT}{F} \ln [H_3^+O] + \psi_1 - \frac{\mu^e}{F}, \quad (10)$$

полагая

$$C - \frac{RT}{F} \ln [H_3^+O] + \psi_1 = A,$$

имеем для разных металлов, при прочих равных условиях:

$$a = A - \frac{\mu^e}{F}. \quad (11)$$

Из электронной теории металлов [15] химический потенциал электронного газа в металле определяется его концентрацией n:

$$\mu^e = \mathrm{const} \cdot n^{2/3}. \quad (12)$$

По Я. И. Френкелю [16] сжимаемость металла связана с концентрацией электронного газа в металле:

$$\frac{1}{\sqrt{\beta}} \sim n^{2/3}. \quad (13)$$

Поэтому из (11), (12) и (13)

$$a = A - \frac{B}{\sqrt{\beta}}. \quad (14)$$

Это уравнение тождественно уравнению (1), когда $A = 2$ и $B = 1 \cdot 10^{-3}$, и при этом условии, как показано в табл. 1, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это дает основание считать, что доминирующим фактором, определяющим величину перенапряжения водорода на разных металлах, при прочих равных условиях, является химический потенциал электронного газа в металле катода μ^e.

Научно-исследовательский
акумуляторный институт
Ленинград

Поступила
30. VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Лоренц. Журн. физ. химии, 24, 853, 1950.
2. Landolt-Börnstein, Physikalische-chemische Tabellen, 1927.
3. J. Tafel, Z. phys. Chem., 50, 641, 1905.
4. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
5. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Труды Третьей электрохимической конференции, Москва, 1950.
6. Я. М. Колотыркин и Н. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
7. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, 1937.
8. E. Baars, Ber. Marb. Ak., 63, 213, 1928.
9. Г. П. Майтак, Записки Ин-та химии Академии наук УССР, 6, вып. 1, 1939.
10. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947.
11. А. Муртазаев, Журн. физ. химии, 23, 1247, 1949.
12. П. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
13. J. Bockris u. R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 44, 860, 1948.
14. В. А. Плесков, Успехи химии, 16, 254, 1947.
15. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Техтеоретиздат. М—Л, 1950.
16. Я. И. Френкель, Статистическая физика, АН СССР. М—Л. 1948.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ПОЛЯ

Г. В. Форсблом

Графический способ построения поля особенно широкое распространение получил в электротехнике, где при его помощи изучают плоскопараллельные поля и поля, окружающие заряженные тела вращения [1].

Сущность метода заключается в том, что отправляясь от заданных очертаний проводящего пространства, рядом приближений приходят к искомому распределению линий ровного потенциала и линий тока. При этом, если электропроводность проводящей среды много меньше, чем электропроводность материала электродов, поверхность последних принимается эквипотенциальной. Чертеж правильно построенного поля, выполняемый в виде сетки линий тока и линий равного потенциала, должен удовлетворять двум условиям: линии тока и линии равного потенциала должны пересекаться под прямыми углами, а все криволинейные прямоугольники, на которые разбивается поле, должны быть подобными друг другу. Если проводящей средой является проводник второго рода — электролит, описанный метод в случае постоянного тока может быть применен лишь тогда, когда можно пренебречь поляризацией электродов. Это допустимо или при сравнительно равномерном распределении тока по поверхности электродов, или если потенциал электродов мало меняется в зависимости от плотности тока.

Как на примеры последнего случая, можем указать на поля, построенные нами для алюминиевого и магниевого электролизеров [2]. В общем же случае ток по поверхности поляризующегося электрода распределен неравномерно, и потенциалы различных точек этой поверхности будут неодинаковы. Поэтому поверхность электрода здесь уже нельзя считать эквипотенциальной, и граничной линией электрод — электролит при вычерчивании поля нельзя воспользоваться как опорной линией равного потенциала.

Поле, в этом случае, может быть построено только тогда, когда распределение потенциала (или плотности тока) вдоль фазовых границ электрод — электролит задано, при этом может быть применен обычный графический метод. Однако наиболее часто встречающаяся задача именно в том и состоит, чтобы найти это распределение по заданным геометрии электролизера, силе тока, электропроводности электролита и известным зависимостям поляризации анода и катода от плотности тока.

Единственным практически осуществимым методом для решения задач такого рода до сих пор являлся метод экспериментальный, неоднократно применявшийся советскими исследователями для изучения распределения тока, при гальваническом покрытии металлов и исследовании явлений коррозии.

Нами разработан [2, 3] специальный метод графического построения поля с поляризующимися электродами. Отличие этого метода от обычного, описанного в начале этой статьи, заключается в том, что для проверки правильности построения поля дополнительно к уже упоминавшимся двум условиям вводится еще одно, третье условие: в построенном поле значения потенциала данной точки фазовой границы электрод — электролит должны быть связаны с плотностью тока, протекающей в этой точке, такой же зависимостью, какая дается поляризационной кривой. Это положение может быть строго обосновано при помощи теории подобия; здесь же мы ограничиваемся описанием практических приемов построения поля.

Пусть нам заданы: электролизер, изображенный в плане на рис. 1, электропроводность электролита $\varkappa = 0{,}15\Omega^{-1}$, сила тока $I = 22{,}5$ mA и кривые поляризации анода и катода (рис. 2). Требуется найти распределение потенциала и тока по поверхности анода, катода и в объеме электролита.

Прежде всего полезно обычным графическим методом построить первичное поле, предполагая электроды неполяризующимися. При этом

будет получена картина поля, нанесенного на том же рис. 1. Поле оказывается разбитым примерно на 7,5 трубок тока, через каждую из которых протекает ток силой

$$i = \frac{22,5}{7,5} = 3\,\text{mA}.$$

Первая из них, распространяющаяся в большом объеме электролита и питающая током большую часть анода, дополнительно разбита на трубке

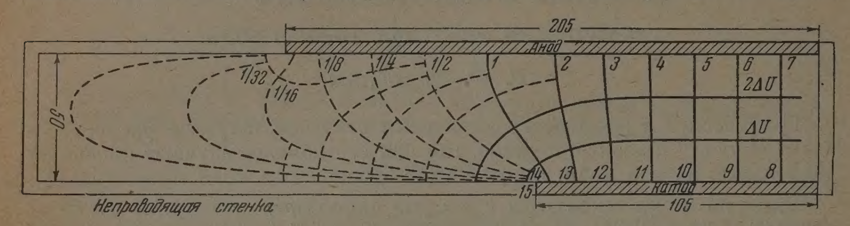


Рис. 1. План электролизера и поля при неполяризующихся электродах

с меньшими токами $\left(\frac{i}{2}, \frac{i}{4}, \frac{i}{8}, \frac{i}{16}\text{ и т. д.}\right)$; это сделано для получения более точной картины распределения тока на слабонагруженном участке анода. Линии равного потенциала делят поле на три области. Потенциал металлического катода принят равным нулю. Значение падения напряжения ΔU, в элементарной ячейке, равное разности потенциалов между смежными линиями равного потенциала, может быть для случая плоского поля с квадратными ячейками подсчитано, как

$$\Delta U = \frac{i}{\varkappa} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,15} = 0,02\,\text{V}.$$

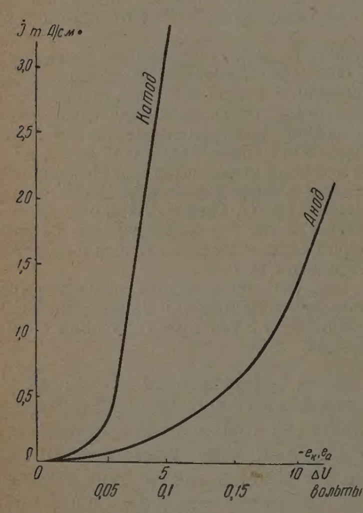


Рис. 2. Кривые поляризации анода и катода

Для облегчения дальнейших построений нам следует заданные кривые анодной и катодной поляризации перестроить таким образом, чтобы потенциал электрода был выражен в виде функции от площади того участка на аноде или катоде ($S_а$ и S_k соответственно), на который приходится ток силой 3 mA, т. е. в виде:

для анода

$$e_а = \varphi(S_а); \tag{1}$$

для катода

$$e_k = \psi(S_k). \tag{2}$$

Это нетрудно сделать, если вспомнить, что плотность тока на участке площадью S будет

$$j = \frac{i}{S},$$

где i — сила тока в трубке.

Заметим, что, поскольку в плоском поле толщина слоя электролита принимается равной 1 см, то численное значение площадей $S_а$ и S_k совпа-

дает с длиной участков соответственно анода и катода, на которые приходится ток силой 3 mA, т. е. тех участков, на которые опираются концы трубок тока. В таком виде кривая поляризации дает возможность без промежуточных расчетов сразу определять средний потенциал электрода на участке, служащем основанием для трубки тока по длине этого участка.

При этом нам удобнее откладывать по оси абсцисс потенциал не в вольтах, а в величинах ΔU, падения напряжения в элементарной ячейке.

Кривая анодной поляризации, построенная таким образом, помещена на рис. 3.

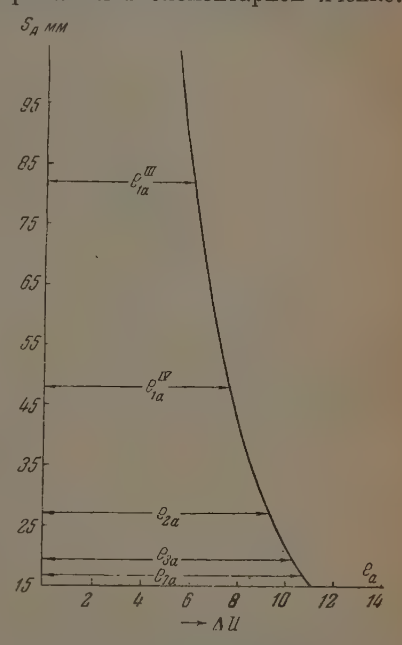


Рис. 3. Кривая поляризации анода, построенная в виде функции $e_a = \varphi(S_a)$

Пользуясь подобными кривыми и имея картину распределения тока в поле, мы получим потенциал любой точки электрода, предварительно измерив длину участка электрода, на который опирается трубка тока, через которую проходит ток силой 3 mA.

Если бы в реальном случае ток по электродам был распределен так же, как в первичном поле, то потенциалы электродов оказались бы распределенными так, как это показано на рис. 4 кривыми I_a для анода и I_k для катода. На этом рисунке по оси абсцисс отложены длины участков соответствующих электродов (S_a и S_k) в миллиметрах, а по оси ординат — потенциалы, исчисленные в величинах ΔU. Из середины каждого отрезка на оси абсцисс восставлен перпендикуляр, высота которого в выбранном масштабе изображает средний потенциал этого участка анода или катода (e_{ia} и e_{ik} соответственно). Значения потенциалов для анода брались из кривых поляризации рис. 3, а для катода из подобной же кривой, не помещаемой в целях экономии места (как это показано для величин e_{1a}, e_{3a}, e_{2a} и т. д. на рис. 3). Для участков, соответствующих неполным трубкам $\left(\frac{i}{2}, \frac{i}{4}, \frac{i}{8} \text{ и т. д.}\right)$, при пользовании кривыми поляризации длина участка должна быть увеличена во столько раз, во сколько раз приходящийся на этот участок ток меньше тока, протекающего через полную трубку. Таким путем получены величины потенциалов e'_{1a}, e''_{1a}, e'''_{1a} и т. д. для слабо нагруженных участков анода.

Кривая, проведенная через вершины перпендикуляров (точки a_1^{I}, a_1^{II}, a_{1a}^{III}, a_{1a}^{IV}, a_2, a_3 и т. д.), дает искомое распределение потенциала на аноде; аналогичным образом кривая, соединяющая точки k_1, k_2, k_3 и т. д., характеризует распределение потенциала катода.

Прямые III_a и III_k на этом же рисунке соответствуют распределению потенциалов при идеально равномерном распределении тока на электродах, когда плотность тока для каждой точки анода равна

$$j_a = \frac{22,5}{20,5} = 1,1 \text{ mA/см}^2,$$

а для каждой точки катода

$$j_к = \frac{22,5}{10,5} = 2,14 \text{ mA/см}^2.$$

Здесь 20,5 и 10,5 — длины соответственно анода и катода в сантиметрах.

В реальном электролизере в общем случае ток и потенциал будут распределены иначе, чем в первичном поле, и не так, как в идеальном случае. Для ячейки нашей конфигурации можно предполагать, что потенциалы будут распределены примерно так, как это для анода дается кривой $II_а$, а для катода — кривой $II_к$ на рис. 4*. Заметим, что при

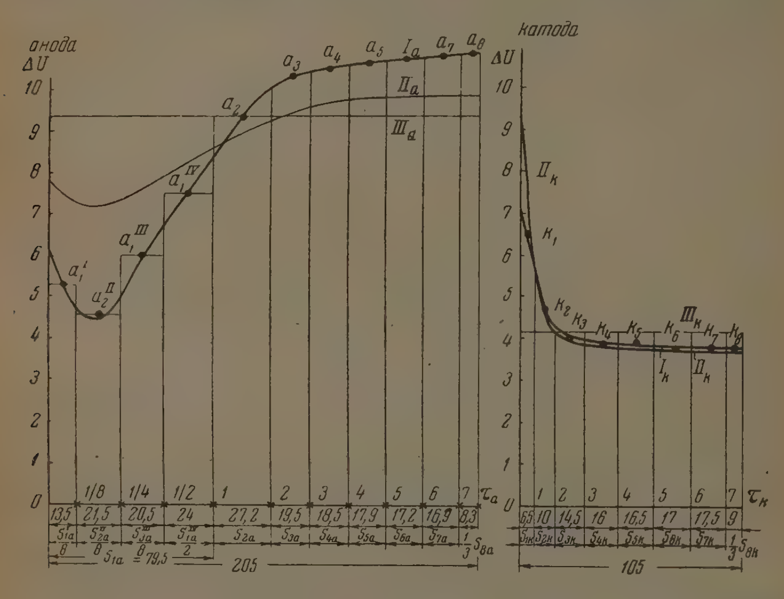


Рис. 4. Диаграмма распределения потенциала на аноде (слева) и катоде (справа)

несложном поле (а при известном навыке и при довольно сложном) такое примерное распределение потенциала может быть начерчено сразу, без построения кривых $I_а$ и $I_к$ и даже без построения первичного поля.

Чтобы не усложнять рисунка, переносим кривые $II_а$ и $II_к$ на новые диаграммы (рис. 5) и через интервалы 0,5 ΔU проводим прямые, параллельные оси абсцисс до пересечения их с нашими кривыми $II_а$ и $II_к$. При этом на первой будут получены точки b_1, b_2, b_3, b_4 и т. д., а на второй d_1, d_2, d_3 и т. д. Расстояние от этих точек пересечения до оси ординат показывает положение на электроде точек, потенциалы которых отличаются от соседних на 0,5 ΔU (0,01 V).

Для того чтобы на рисунок электролизера нанести положение этих точек, отложим (рис. 6) от левого края анода отрезки, равные расстояниям 0_2b_1, 0_1b_2, 0_1b_3, 0_2b_4 и т. д. (рис. 5), получая на рис. 6 точки B_1, B_2, B_3 и т. д. Откладывая от левого края катода отрезки равные 0_1d_1, 0_2d_2, 0_3d_3 и т. д. (рис. 5), получим на рис. 6 точки D_1, D_2, D_3 и т. д.

* Мы предполагаем, как это видно из сравнения кривых $I_к$ и $II_к$, что вторичное распределение потенциала (и тока) на катоде будет более неоднородным, чем в первичном. Теоретическая и практическая возможности такого явления были нами показаны аналитически [2, 3].

Потенциалы точек B_1 и B_2, B_3 и B_4, B_4 и B_5 и т. д. анода и D_1 и D_2, D_2 и D_3 и т. д. катода отличаются на $0{,}5\,\Delta U$, или 0,01 V.

Если на рисунке будет нанесена сетка поля, то в точках B_1, B_2, B_3 и т. д., D_1, D_2 и т. д. к граничному слою электрод — электролит должны подходить линии равного потенциала, проведенные через интервал в $0{,}01\ V = 0{,}5\,\Delta U$. Попытка построить сетку поля, опираясь на полученные нами на аноде и катоде рис. 6 точки, не удается, поскольку на

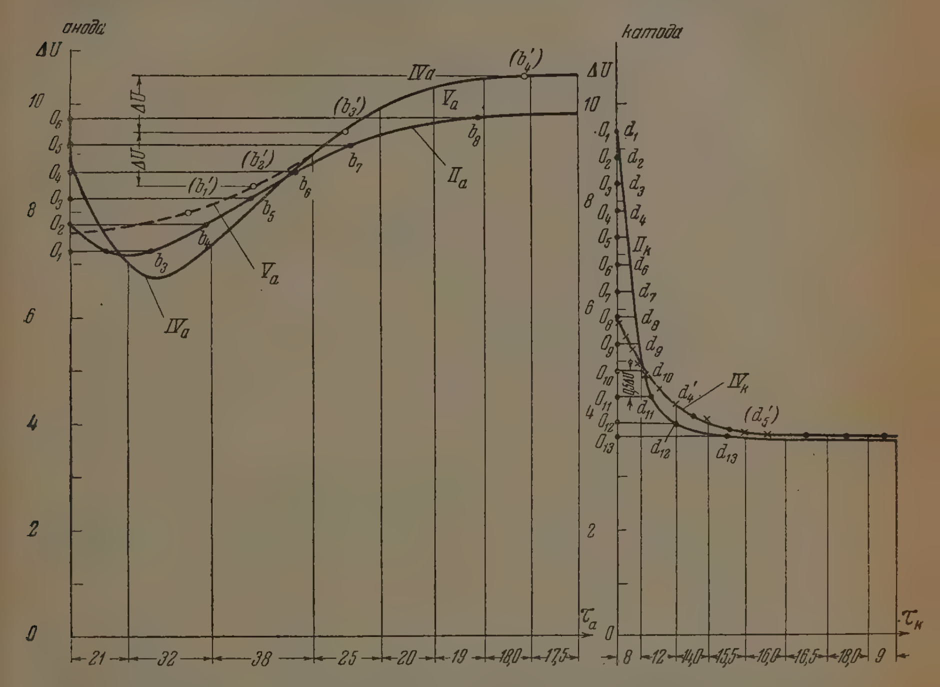


Рис. 5. Уточненное распределение потенциала на аноде (слева) и катоде (справа)

катоде точки D_1, D_2, D_3 и т. д. находятся слишком близко друг к другу, и сетка поля на этом участке была бы явно неправильной. Распределение потенциала на аноде, которым мы задались, не является, очевидно, ошибочным, и мы, не обращая внимания на неверно заданное распределение потенциала на катоде, можем для первого приближения построить поле, считая заданным только распределение потенциала на аноде*. При этом будет получено некоторое распределение на катоде, правильность которого мы затем легко можем проверить. На технике построения этого поля мы останавливаться не будем, поскольку здесь распределение потенциала на аноде задано, а как строить поле в таких случаях, мы уже писали выше. Построенное поле представлено на рис. 7. Считая его лишь приблизительно правильным, мы не стараемся при его построении получить на сетке совершенно подобные ячейки и строгую ортогональность линий тока и линий равного потенциала. Заметим, что при построении этого поля пришлось несколько изменить характер распределения потенциала и по аноду. Это видно из того,

* Можно поступать и иначе, а именно: задаваясь иным, более вероятным распределением потенциала на катоде, строить поле, опираясь на распределение потенциала на обоих электродах.

что положение точек B_1', B_2', B_3' и т. д. на рис. 7 не совпадает с положением точек B_1, B_2, B_3 и т. д. на рис. 6.

Без этого исправления поле было бы построено с еще большими погрешностями.

Измеряя длины отдельных участков электродов на рис. 7, совершенно так же, как были построены кривые $I_к$ и $I_а$ рис. 4, строим на рис. 7 диаграммы распределения потенциала на электродах (кривые $IV_а$ и $IV_к$). Здесь же построим диаграммы распределения потенциала на электродах

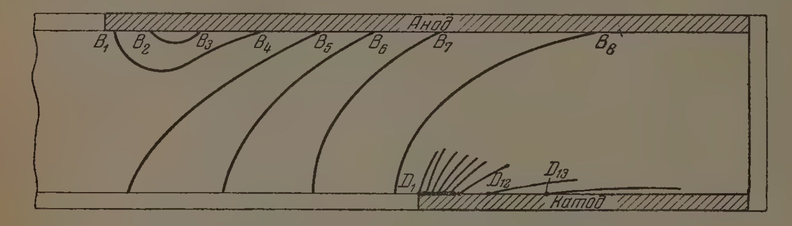


Рис. 6. Первый вариант распределения потенциалов в электролизере

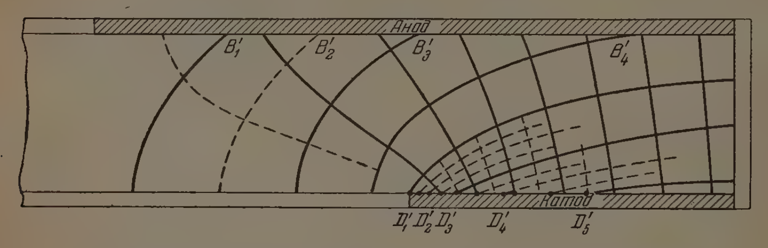


Рис. 7. Второй вариант распределения потенциалов в электролизере

по значениям последнего, получаемым непосредственно из картины поля. Для этого какой-либо точке электрода, в которой берет свое начало одна из линий равного потенциала (например, на аноде точке B_4', на катоде D_5'), приписываем тот же потенциал, какой дается для этой точки кривыми $IV_а$ (на аноде) и $IV_к$ (на катоде). Наносим значения потенциалов, взятые из кривых поляризации для точек B_4' и D_5' на соответствующие кривые (b_4' на кривую $IV_а$, d_5' на кривую $IV_к$) и, принимая их за исходные, продолжаем построение следующим образом (опишем, для экономии места, только построение для анода, поскольку для катода оно проводится совершенно также).

Потенциал точки B_4' от потенциала точки B_3' отличается на величину $0{,}5\,\Delta U$. Поэтому, отложив от ординаты точки b_4' влево по оси абсцисс расстояние между точками B_4' и B_3'', измеренное на рис. 7, получим абсциссу точки b_3'. Ордината ее на $1{,}0\,\Delta U$ меньше, чем ордината точки b_4'. Наносим, исходя из этого, на рис. 4 точку b_3'. Аналогичным образом получаем на диаграмме точки b_2', b_1' (потенциалы последних двух точек отличаются на $0{,}5\,\Delta U$). Проводим теперь через полученные четыре точки плавную кривую $V_а$. Она должна в случае, если поле построено правильно, совпасть с кривой $IV_а$. Как это следует из рис. 5, это условие в поле рис. 7 для анода не выдержано. Для катода же совпадение кривой $IV_к$, построенной при помощи кривой поляризации, с точками (они показаны на рис. 7 крестиками), полученными только что описанным

для анода методом, удовлетворительное. Буквами, чтобы не усложнять рисунка, обозначены лишь две такие точки: d_3' и d_4'. Потенциалы смежных точек здесь отличаются на $0{,}25\,\Delta U$.

Если расхождение между двумя кривыми (для анода $IV_{\text{а}}$ и $V_{\text{а}}$, а для катода $IV_{\text{к}}$ и $V_{\text{к}}$) велико, то снова следует провести некоторую среднюю между ними линию и сделать новое построение, аналогичное выполненному на рис. 7. В нашем случае расхождение невелико и относится, главным образом, к слабо нагруженному участку анода, питающемуся током только одной (первой) трубки. Не перестраивая всего поля, а лишь уточняя его и производя дополнительное дробление первой трубки тока на ряд более мелких, получаем картину поля рис. 8.

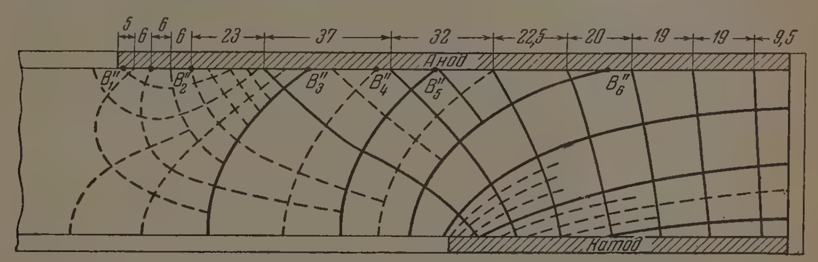


Рис. 8. Окончательная картина распределения поля в электролизере

Как показывает рис. 9, кривая $VI_{\text{а}}$ является общей для точек, построенных при помощи кривой поляризации (они обозначены точками), и точек b_1'', b_2'', b_3'' и т. д., построенных из распределения потенциала на аноде, которое дается картиной поля рис. 8 (на чертеже поля — точки B_1'', B_2'', B_3'' и т. д.). Поскольку, как это видно из чертежа поля рис. 8, соблюдены и условия подобия ячеек, и условия ортогональности линий тока и линий равного потенциала, — поле построено правильно.

Графическое решение поля значительно упрощается, если кривые поляризации электродов могут быть приняты за прямые, наклоненные под некоторым углом к осям, т. е. если уравнение кривой поляризации электрода будет иметь вид:

$$e = e_0 + kj,$$

где k — постоянная.

Если для такого электрода построена диаграмма распределения потенциалов, подобная знакомым нам по рис. 4, 5 и 9, то ее площадь

$$F = e_0\tau + \int_0^\tau kj\,d\tau, \qquad (3)$$

где τ — длина электрода; отсюда:

$$F = e_0\tau + k\int_0^\tau j\,d\tau. \qquad (4)$$

Величина площади $\int_0^\tau j\,d\tau$ в некотором масштабе m изображает силу тока I, проходящего через электролизер. Тогда

$$F = e_0\tau + kmI. \qquad (5)$$

Очевидно, что независимо от характера распределения тока по электроду величина члена kmI (при $I = \text{const}$) остается постоянной. Значит первый член уравнения (5), представляющий собой произведение двух постоянных, не зависит от распределения тока. Поэтому площадь диаграммы потенциалов при неизменном токе будет для данного электролизера, независимо от конфигурации диаграммы, также постоянной.

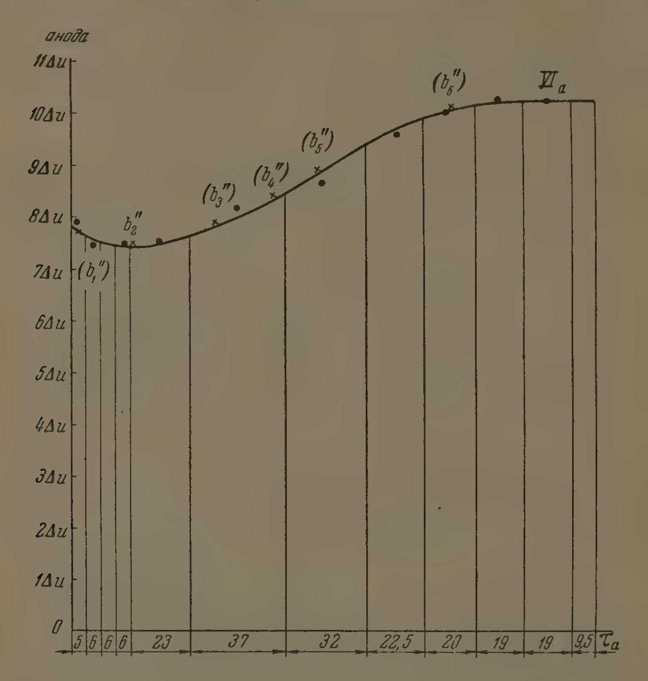


Рис. 9. Распределение потенциала на аноде в окончательном варианте поля. ● — точки, полученные из кривой поляризации

Элементарная площадка f_i, приходящаяся на служащий основанием одной трубки тока участок электрода длиной S_i, будет, очевидно, равна

$$f_i = e_0 S_i + kim; \tag{6}$$

учитывая, что

$$i = \frac{I}{n}, \tag{7}$$

где I — сила тока на ячейке, n — число элементарных трубок тока, перепишем (7) в виде:

$$f_i = e_0 S_i + \frac{km}{n} I. \tag{8}$$

Второй член этого равенства будет одинаков для всех элементарных площадок f_i. Поэтому, строя поля для электролизера, электроды в котором поляризуются по закону прямой линии, мы на диаграмме потенциалов будем разбивать часть ее площади, зависящую от поляризации, всегда на n (n — число трубок) равновеликих площадок, получая при этом на оси абсцисс сразу длины участков электродов, служащих осно-

ванием трубок тока. Таким путем построение поля и проверка его правильности значительно упрощаются.

Предлагаемый здесь метод дает возможность решать задачи о распределении тока и потенциала в электролите и на электродах без постановки специальных, всегда сложных, а часто неосуществимых практически экспериментов. Погрешность, которая получается при использовании этого метода, обычно не превышает 3—4%, а при особо тщательном выполнении построений может быть значительно уменьшена. Техника построения поля не является особенно сложной и в течение двух-трех недель может быть освоена квалифицированным чертежником. При достаточном навыке построение поля, подобного приводившемуся нами, занимает не более 8—10 час.

Выводы

Предложен графический метод построения картины плоского поля в электролизере по заданным геометрическим параметрам последнего, силе тока и электропроводности электролита при известных кривых поляризации анода и катода.

Метод в одинаковой степени применим для случаев водных растворов и расплавленных солей и может быть использован для решения задачи о распределении поля в электролизерах самой сложной конфигурации.

Всесоюзный алюминиево-магниевый институт
Ленинград

Поступила
5. X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Р. Нейман и П. Л. Калантаров, Теоретические основы электротехники, ч. III, Теория электромагнитного поля, ГЭИ, Москва, 1948.
2. Г. В. Форсблом и В. П. Машовец, Журн. прикл. химии, 25, 592, 1166, 1952.
3. В. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Журн. физ. химии, 26, 1389, 1952.

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА ОТ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛ

А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин

Изучение спектров комбинационного рассеяния света является одним из важных методов для исследования строения молекул. В многочисленных работах, посвященных этой проблеме, использовались данные о колебательных частотах и данные визуальной оценки почернения фотографического слоя спектрограммы, служившие для качественных суждений об интенсивности линий. Однако такие оценки не могут применяться для сравнения интенсивности линий в спектрах разных соединений. Для этого необходимы измерения интенсивности линий комбинационного рассеяния в объективной шкале [1]. Данные об интенсивности, выраженные в объективной шкале (коэффициенты интенсивности), являются важной характеристикой линий комбинационного рассеяния.

Установление закономерностей, определяющих интенсивность линий, является необходимой предпосылкой для использования данных об интенсивности для исследования строения молекул, в частности для суждения о характере взаимодействия атомных групп и связей.

В настоящей работе измерены коэффициенты интенсивности полос (линий) в спектрах комбинационного рассеяния ряда ароматических соединений (моно- и дипроизводных бензола), в том числе — линий бензольного кольца (симметричное колебание кольца с частотой около 1000 см$^{-1}$ и антисимметричное колебание кольца с частотой около 1600 см$^{-1}$) и линий валентных колебаний замещающих групп (линии C=C, C≡N, NO_2 и др.).

При использовании данных о полосах комбинационного рассеяния для решения структурных задач целесообразно выбирать такие характерные полосы, которые всегда наблюдаются при наличии в молекуле определенной структурной группы и сохраняют частоту соответствующего нормального колебания в ряду сходных соединений. Однако известно, что не все частоты обладают такими свойствами.

Линии некоторых колебаний бензольного кольца наблюдаются в спектрах всех монопроизводных и имеют почти неизменные частоты. Таковыми являются линии, расположенные в области 1000 и 1600 см$^{-1}$.

В работе [2] приведены формы нормальных колебаний механических моделей, соответствующих молекулам бензола, моно- и дипроизводных бензола.

В работе [3] рассчитаны частоты и формы полносимметричных колебаний молекулы толуола и приведены формы колебаний типа A_1, соответствующих вычисленным частотам 497, 779, 965, 1156, 1380, 1704 см$^{-1}$. Вычисленное значение частоты 965 см$^{-1}$ соответствует действительной линии толуола 1004 см$^{-1}$ (см. рисунок, *а*). Антисимметричные колебания бензольного кольца по данным [2] изображены на рисунке и обозначены буквой *б*; они соответствуют линиям в области 1600 см$^{-1}$. Расчеты, на которых основаны графические изображения, носят, однако, очень приближенный характер и не вполне надежны.

Как показывает опыт, частоты указанных колебаний в большом ряду ароматических соединений приблизительно постоянны; поэтому их зна-

чения едва ли могут быть использованы для каких-либо структурных исследований, кроме определения факта наличия бензольного кольца.

Однако в этой работе показано, что интенсивность линии бензольного кольца 1600 см$^{-1}$ очень сильно зависит от природы и характера заместителей в бензольном кольце.

Частоты линий, соответствующих валентным колебаниям кратных связей C=C, C=O, NO_2, C≡N и т. д., тоже мало изменяются в ряду соединений, а интенсивность этих линии очень чувствительна к взаимодействию заместителей.

~1000 см$^{-1}$ ~1600 см$^{-1}$

а б б

Следует еще заметить, что небольшое различие в форме нормальных колебаний, соответствующих частоте 1600 см$^{-1}$, у различных монопроизводных бензола, вероятно, лишь в небольшой степени будет сказываться на интенсивности линии 1600 см$^{-1}$.

Исследование моно- и дипроизводных бензола

Опытные данные показали, что у соединений, не содержащих сопряженных кратных связей, коэффициенты интенсивности одноименных линий валентных колебаний определенных атомных групп в спектрах комбинационного рассеяния приблизительно одинаковы [4—9]. При наличии сопряжения наблюдается резкое увеличение интенсивности соответствующих линий двойных и тройных связей [8, 10—12]. Такое увеличение интенсивности сильно выражено в случаях сопряжения бензольного кольца с кратными связями и бензольных колец между собой. Данные табл. 1 относятся преимущественно к соединениям такого типа.

В этой таблице приведены данные о коэффициентах интенсивности линий 1000, 1600 см$^{-1}$ и линий C=C, C=O, C≡N, NO_2.

Рассмотрим данные об интенсивности линий 1600 бензольного кольца. Частота этой линии очень мало зависит от характера заместителей; в то же время интенсивность ее у различных производных бензола сильно различается. Из табл. 1 видно, что интенсивность линий 1600 в ряду толуол, фенол, хлорбензол, бензотрихлорид, фенетол, анизол, анилин, молекулы которых не содержат кратных связей в заместителях, растет от 22 до 170 единиц вместе с усилением влияния замещающей группы на бензольное кольцо. Обращает внимание значительная интенсивность полосы 1600 см$^{-1}$ у бензотрихлорида. В то же время в ряду соединений, у которых заместителем является жирный радикал, интенсивность полосы 1600 см$^{-1}$ невелика и у толуола составляет 22 единицы, а в ряду исследованных нами моноалкилбензолов (табл. 1) коэффициент интенсивности полосы лежит в пределах от 22 до 25 единиц.

У соединений, у которых заместители содержат кратные связи, сопряженные с бензольным кольцом, интенсивность линии 1600 см$^{-1}$ значительно больше, чем в случаях, где сопряжения нет. При сопряжении двух или трех бензольных колец (дифенил, п-дифенилбензол) интенсивность линии 1600 см$^{-1}$ особенно велика. У соединений, у которых бензольное кольцо сопряжено с цепью кратных связей, в том числе со связями C=C и C=O (табл. 1 и 3), интенсивность линии 1600 см$^{-1}$, а также линий

Таблица 1

№ групп	Соединение	Структурная формула	Коэффициент интенсивности линий			
			1000 $см^{-1}$	1600 $см^{-1}$	C=C	C=O
I	Толуол	$C_6H_5—CH_3$	65	22	—	—
	Этилбензол	⬡—$CH_2—CH_3$	—	25	—	—
	Бутилбензол	⬡—$CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	67	23	—	—
	Фенол	$C_6H_5—OH$	120	36	—	—
	Хлорбензол	$C_6H_5—Cl$	—	35	—	—
	Бензотрихлорид	$C_6H_5—CCl_3$	95	65	—	—
	Фенетол	$C_6H_5—O—C_2H_5$		45	—	—
	Анизол	$C_6H_5—O—CH_3$		50	—	—
	Анилин	$C_6H_5—NH_2$	120	160	—	—
II	Бензамид	$C_6H_5—CO—NH_2$	120	110	—	64
	Метилбензоат	$C_6H_5—CO—OCH_3$	—	105	—	88
	Ацетофенон	$C_6H_5—CO—CH_3$	115	180	—	165
	Бензонитрил	$C_6H_5—C≡N$	120	140	—	320*
	Нитробензол	$C_6H_5—NO_2$	110	220	—	720**
	α-Метилстирол	⬡—C=CH_2 | CH_3	130	200	230	—
	Стирол	$C_6H_5—CH=CH_2$	—	240	330	—
III	Дифенил	$C_6H_5—C_6H_5$	235	730	—	—
	п-Дифенилбензол	$C_6H_5—C_6H_4—C_6H_5$	690	6260	—	—
	Стилбен	$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$	—	6100	7200	—
IV	п-Нитротолуол	$NO_2—C_6H_4—CH_3$				1230**
	п-Нитрофторбензол	$NO_2—C_6H_4—F$				820**
	п-Нитрохлорбензол	$NO_2—C_6H_4—Cl$	—	—	—	1360**
	п-Нитробромбензол	$NO_2—C_6H_4—Br$				1200**
	п-Нитробензальдегид	$NO_2—C_6H_4—COH$	—	—	—	1110**
	п-Нитробензоилхлорид	$NO_2—C_6H_4—COCl$	—	—	—	1080**
	п-Нитрофенол ***	$NO_2—C_6H_4—OH$	—	—	—	4000**
	п-Нитроанилин ***	$NO_2—C_6H_4—NH_2$	—	—	—	20000**
	Анион п-нитробензойной кислоты	$NO_2—C_6H_4—COO'$	—	—	—	880**

* Эта цифра относится к интенсивности полосы C≡N.
** Относится к интенсивности полосы валентного колебания NO_2.
*** По данным П. П. Шорыгина [12].

C=C и C=O достигает особенно больших величин. В связи с полученными результатами мы заметим, что Харранд в своей работе [13] сравнивала интенсивности, исходя из допущения о независимости интенсивности линии 1600 $см^{-1}$ от природы и положения заместителей у производных бензола, что, очевидно, неправильно.

Коэффициенты интенсивности линии бензольного кольца 1000 $см^{-1}$ гораздо меньше зависят от характера заместителей, чем интенсивность линии 1600 $см^{-1}$. У соединений табл. 1 они различаются мало и лежат в пределах от 65 до 130 единиц. При наличии в молекуле двух бензольных колец интенсивность этой линии приблизительно в два раза выше (бензофенон, дифенил). У коричного альдегида (табл. 3), у которого бензольное кольцо сопряжено с системой из двух двойных связей, коэффициент интенсивности линии 1000 заметно повышен; несмотря на локальность колебания, здесь уже сказывается влияние сопряжения.

Таблица 2

Соединение	Структурные формулы	Коэффициенты интенсивности линий 1600	C=C	C=O	NO_2	Дипольные моменты**	Аномалии в дипольных моментах
Дифенил		730	—	—	—	0	0
Стирол	—$CH=CH_2$	240	330	—	—	0	0
Нитробензол	—NO_2	—	—	—	720	4,2	+0,7
Нитропропан *	$C_3H_7—NO_2$	—	—	—	40	3,5	0
Флуорен	CH_2	1950	—	—	—	—	—
Дифениленоксид	O	1400	—	—	—	—	—
Карбазол	NH	1150	—	—	—	—	—
Бензофенон	C=O	500	—	310	—	—	—
Форон	$O=C(CH=C(CH_3)_2)_2$	—	255	155	—	—	—
α-Метилстирол	—$C(CH_3)=CH_2$	200	230	—	—	—	—
Нитромезитилен *	CH_3, CH_3—, —NO_2, CH_3	—	—	—	250	3,9	+0,4

* По данным [9].

** По литературным данным.

Таблица 3

Соединение	Структурные формулы	Коэффициенты интенсивности линий		
		1600 $см^{-1}$	C=O	C=C
Ацетон	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	—	9	—
Ацетофенон	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	180	165	—
Бензофенон	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	500	310	—
Форон	$O=C\begin{matrix}\diagup CH=C(CH_3)_2\\ \diagdown CH=C(CH_3)_2\end{matrix}$	—	155	255
Кетон Михлера	$O=C\begin{matrix}\diagup C_6H_4-N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4-N(CH_3)_2\end{matrix}$	18000	4000	—
Кумарин	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH=CH\\ \diagdown O-C=O\end{matrix}$	520	330	580
Окись мезитила	$(CH_3)_2C=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	—	75	165
Кротоновый альдегид	$CH_3-CH=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$	—	220	110
Коричный альдегид	$C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$	1900	1520	3200
Бензальацетон	$C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	—	600	—
Этиловый эфир коричной кислоты	$C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OR\end{matrix}$	920	290	1960
Метилбензоат	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	105	88	—
Бензамид	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$	110	64	—
Винилацетат	$CH_2=CH-O-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	—	11	34
Фенилацетат	$C_6H_5-O-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	33	7	—
Этилацетат	$C_2H_5-O-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	—	10	—

В связи с тем, что интенсивность линии 1000 $см^{-1}$ сравнительно мало изменчива, эта линия может быть использована при исследовании монопроизводных бензола, как «внутренний эталон» для некоторых ориентировочных суждений. Отношение коэффициентов интенсивности линий 1600 и 1000 $см^{-1}$ составляет у толуола 0,35; у ряда соединений, у которых заместитель не содержит кратных связей, оно повышено до 1,4; у соединений, у которых заместители содержат кратные связи, сопряженные с бензольным кольцом, оно составляет 1,3—2,4, а при наличии цепи сопряженных с бензольным кольцом кратных связей — 3—10. В зависимости от валентного состояния атома азота (замещающие группы NH_2 или NH_3^+) указанное отношение составляет или 1,4 или 0,5. Определение этого отношения было использовано нами для некоторых структурных исследований.

Что касается линий валентных колебаний двойных и тройных связей в замещающих группах, то во всех случаях сопряжения с бензольным кольцом они резко усилены.

Все вышеуказанные аномалии в интенсивности линий комбинационного рассеяния молекул с сопряженными кратными связями связаны с аномалиями в расположении и свойствах совокупности электронных уровней по сравнению с таковыми у соединений, где сопряжения нет.

Известно, что взаимодействие замещающей группы с бензольным кольцом проявляется также в других физических свойствах (например, в ультрафиолетовых спектрах поглощения и в дипольных моментах молекул).

Нами был исследован ряд производных нитробензола. Данные измерений интенсивности линии валентного симметричного колебания нитрогруппы, лежащей в области 1300—1400 $см^{-1}$, приведены в табл. 1.

Опытные данные показали, что введение электроотрицательных заместителей (COH, COCl) в пара-положение молекулы нитробензола приводит к усилению (в 1,5 раза) интенсивности линии нитрогруппы (до 1100 единиц у паранитробензоилхлорида; у нитробензола коэффициент интенсивности по нашим данным составляет 720 единиц). Однако это усиление небольшое по сравнению с резким усилением интенсивности полосы нитрогруппы при введении в пара-положение электроположительных групп (например, OH и NH_2).

Введение галоидов в пара-положение приводит к небольшому росту интенсивности линии нитрогруппы (такому же, как при введении электроотрицательных заместителей COH, COCl).

Таким образом, данные об интенсивности линии нитрогруппы у парагалоидопроизводных нитробензола (при сравнительно небольших отличиях от интенсивности полосы незамещенного нитробензола) недостаточны для суждения о том, являются ли заместители электроположительными или электроотрицательными.

Сравнение интенсивности линии нитрогруппы паранитробромбензола и паранитробензальдегида, измеренных в неполярном (CCl_4) и полярном (хлороформ) растворителях, указывает на сильное влияние межмолекулярного взаимодействия на интенсивность линий комбинационного рассеяния в полярной среде (интенсивность полосы нитрогруппы паранитробензальдегида и паранитробромбензола в растворе с CCl_4 составляла 1100 и соответственно 1200 единиц, а в растворе с хлороформом 1860 и соответственно 2000 единиц).

Кроме указанных соединений нами был исследован спектр комбинационного рассеяния аниона паранитробензойной кислоты с целью выяснения характера взаимодействия группы $(—COO)^-$ с бензольным кольцом. Данные о дипольных моментах таких соединений недоступны. Исходя из того, что интенсивность линии NO_2 группы может быть использована как индикатор взаимодействия с заместителем в пара-положении, можно решить вопрос об электроположительности группы $(COO)^-$.

Мы исследовали водный раствор натриевой соли паранитробензойной

кислоты, куда был прибавлен избыток NaOH. Эталоном для определения интенсивности служила линия 1030 $см^{-1}$ метилового спирта, который вводился в небольшом количестве. Интенсивность линии 1030 $см^{-1}$ метилового спирта была определена заранее. Она составляла 7 единиц.

Интенсивность линии нитрогруппы аниона паранитробензойной кислоты, по нашим измерениям, составляет 880 единиц, т. е. немного выше, чем у нитробензола, и меньше, чем у соединений, имеющих электроотрицательный заместитель в пара-положении с нитрогруппой.

Следовательно, группу $(COO)^-$ нельзя отнести к числу электроположительных заместителей вопреки данным [14], по которым интенсивность полосы нитрогруппы у аниона паранитробензойной кислоты равна 3000 единиц; на основании этого группа $(COO)^-$ была неправильно отнесена к числу электроположительных заместителей. Вообще в случаях небольших изменений интенсивности полосы нитрогруппы, интенсивность последней не может быть использована как критерий для суждения об электроположительности заместителей.

Исследование вопроса о компланарности молекул

Проблема компланарности в литературе обсуждалась в ряде работ. Согласно [12, 15], для этой цели могут быть привлечены данные не только о колебательных частотах, но и об интенсивности линий комбинационного рассеяния.

Рассмотрим в качестве примера молекулу нитромезитилена, у которого вследствие отталкивания атомов метильных групп и атомов кислорода нитрогруппы последняя выходит из плоскости бензольного кольца. Нарушение компланарности отражается на величине дипольного момента и на спектрах поглощения нитромезитилена.

В спектрах комбинационного рассеяния наблюдается повышение частоты валентного колебания нитрогруппы и снижение интенсивности линии нитрогруппы до 250 единиц (у нитробензола она составляет 720 единиц).

Однако исследование ароматических соединений по спектрам комбинационного рассеяния до последнего времени было затруднено отсутствием данных о спектральных признаках, характеризующих особенности ароматического ядра при нарушении компланарности молекулы. Действительно, характерные линии бензольного кольца (~1000 и 1600 $см^{-1}$) по частоте очень мало изменчивы, а относительно интенсивности линий бензольного кольца данных практически не было.

В этой работе показано, что о плоском или неплоском строении молекулы можно судить, исходя из исследования интенсивности линии 1600 $см^{-1}$ бензольного кольца, которая, как было указано выше, очень резко зависит от взаимодействия π-электронов бензольного кольца и замещающей группы. Учитывая то, что взаимное влияние π-связей наиболее сильно выражено при плоском строении молекулы, у молекул с плоским расположением связанных между собой бензольных колец можно было ожидать резкого усиления линии 1600 $см^{-1}$.

Действительно, наши исследования показали, что интенсивность линии бензольного кольца 1600 $см^{-1}$, так же как и интенсивность линий двойных связей, очень чувствительна к нарушениям компланарности (более чувствительна, чем дипольные моменты и спектры поглощения).

Рассмотрим ряд соединений:

CH_2	O	NH
флуорен	дифениленоксид	карбазол

Сравнение дипольных моментов флуорена, дифениленоксида и карбазола с моментом дифенила (который равен нулю) не дает дополнительных данных по вопросу о плоскостном строении этих молекул.

Однако в ультрафиолетовых спектрах поглощения этих соединений [16] можно наблюдать существенные изменения по сравнению с дифенилом.

Интенсивность линии 1600 $см^{-1}$ комбинационного рассеяния указанных соединений резко отличается (в 1,5—2,5 раза) от интенсивности линии 1600 $см^{-1}$ дифенила и может быть использована наряду с данными по спектрам поглощения для суждения о плоскостном строении этих соединений.

Интенсивность линии 1600 $см^{-1}$ колебания бензольного кольца флуорена, дифениленоксида и карбазола в 2,5, 2 и соответственно в 1,5 раза больше, чем у дифенила. Фенильные кольца у дифенила не лежат в одной плоскости (вследствие отталкивания близлежащих атомов водорода); из приближенных расчетов [17] следует, что они должны быть повернуты относительно друг друга больше чем на 30°. Заметное усиление линии бензольного кольца 1600 $см^{-1}$ у флуорена, который отличается от дифенила тем, что фенильные кольца его связаны дополнительно через группу CH_2, объясняется сильным взаимодействием π-связей бензольных колец флуорена.

То же самое можно сказать про молекулы дифениленоксида и карбазола. Усиление интенсивности линии 1600 $см^{-1}$ этих соединений, по сравнению с дифенилом, дает основание считать, что они имеют более плоское строение, чем молекула дифенила.

Сравнение коэффициентов интенсивности линий C=C и бензольного кольца 1600 $см^{-1}$:

у α-метилстирола

$$C_6H_5—C(CH_3) = CH_2$$

и у стирола

$$C_6H_5—CH = CH_2$$

показывает, что указанные линии у α-метилстирола ослаблены по сравнению со стиролом. Это указывает на менее плоское строение α-метилстирола по сравнению со стиролом, очевидно, связанное с влиянием стерических факторов (наличие группы CH_3 на небольшом расстоянии от атома водорода бензольного кольца).

Следует заметить, что интенсивность полосы C=O у форона в два раза больше, чем у окиси мезитила, точно так же, как у бензофенона в два раза больше, чем у ацетофенона. Поэтому, данные об интенсивности полосы C=O бензофенона не дают дополнительных сведений для суждений о нарушении компланарности молекулы бензофенона.

Исследование карбонильных соединений

Исследование спектров комбинационного рассеяния, в частности интенсивности характерных полос, может с пользой применяться для установления молекулярного строения, наличия и соотношения таутомерных форм, а также характера и степени взаимодействия отдельных атомных групп в молекулах карбонильных соединений.

Рассмотрим результаты исследования ряда карбонильных соединений с сопряженными и несопряженными кратными связями.

Данные исследования интенсивности линий комбинационного рассеяния указанных соединений приведены в табл. 3.

Сравнение интенсивности линии карбонильной группы кетонов и альдегидов показывает, что во всех случаях наличия сопряженных кратных связей линия C=O альдегидной группы более интенсивна, чем линия C=O у однотипных кетонов; например, линия C=O кротонового альдегида в три раза интенсивнее, чем линия C=O у окиси мезитила; линия C=O коричного альдегида в три раза интенсивнее, чем линия C=O этилового эфира коричной кислоты. Все это указывает на более сильное взаимодействие альдегидной группы с системами двойных связей.

При сравнении трех соединений с цепью сопряженных кратных связей: бензальацетона, коричного альдегида и эфира коричной кислоты обращает внимание, с одной стороны, усиление всех исследованных линий (C=O, C=C и полос бензольного кольца 1600 $см^{-1}$) у всех трех соединений; с другой стороны, большие различия в степени этого усиления у разных соединений, несмотря на однотипность системы сопряженных связей. Небольшие различия в структуре молекул — замена одного атома водорода на радикалы OR или CH_3 на конце цепи заместителя — сильно сказываются на всей системе сопряженных связей, в том числе на бензольном кольце. Максимальная интенсивность линий наблюдается у коричного альдегида; следует заметить, что, судя по другим физическим свойствам, проявление сопряжения также выражены более резко у коричного альдегида. Наименьшая интенсивность линии C=O наблюдается у эфира коричной кислоты.

Сравнение указанных трех соединений с кумарином (табл. 3), который отличается от них тем, что цепь сопряженных связей изогнута и взаимодействующие связи расположены под другими углами, показывает, что у более удлиненной системы кратных связей (этиловый эфир коричной кислоты, коричный альдегид) интенсивность полос выше. Истолкование найденных соотношений, однако, усложняется здесь одновременным влиянием нескольких факторов, в том числе влиянием связей карбонильной группы и бензольного кольца через кислород и искажением валентных углов.

Можно сказать, что если при отсутствии сопряжения интенсивность линий двойных связей C=O мало подвержена влиянию заместителей (например, у ацетона, этилацетата, ацетилхлорида, ацетальдегида), то при наличии сопряжения влияние заместителей очень заметно.

Кроме рассмотренного выше примера можно указать на значительное уменьшение интенсивности линии C=O в ряду: ацетофенон, метилбензоат, бензамид. Возможно, что электроположительная аминогруппа бензамида, частично отдающая электрон карбонильной группе, уменьшает тенденцию последней к взаимодействию с бензольным кольцом, которая у ацетофенона ясно выражена и проявляется, например, в повышенном значении дипольного момента.

При одновременном участии карбонильной группы в двух системах сопряжения интенсивность линии C=O значительно выше, чем при участии в одной такой системе; например, линия C=O бензофенона почти в два раза интенсивнее, чем линия C=O ацетофенона, а линия C=O форона приблизительно в два раза интенсивнее, чем линия C=O окиси мезитила.

В области полос C=C у форона имеются две линии вместо одной; при этом по интенсивности компоненты расщепления слабо различаются. Такое соотношение интенсивности остается почти неизменным в различных растворителях (ацетон, CCl_4 и циклогексан).

Высокая интенсивность каждой из компонент расщепления полосы C=C (около 120—130 единиц) и полосы C=O у форона указывает прежде всего на то, что обе компоненты относятся к молекулам с сопряженными кратными связями. Это говорит о том, что если расщепление и обусловлено таутомерией, то обе таутомерные формы должны иметь сопряженные кратные связи.



Г. В. АКИМОВ

(1901 — 1953)

В спектре комбинационного рассеяния окиси мезитила по данным [18] в области 1600—1720 $см^{-1}$ имеются линии: 1619 (10), 1639 (4), 1655 (1), 1691 (5), 1716 (0). (В скобках указана интенсивность линий, определенная визуально в 10-балльной шкале.) Как видно, в области частот C=C имеются три линии (1619, 1639, 1655 $см^{-1}$), а в области частот C=O имеются две линии (1691 и 1716 $см^{-1}$). Спектроскопические данные и данные исследования других свойств указывают на наличие таутомерных форм у окиси мезитила со значительным преобладанием формы (I):

$$(CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad (I)$$

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad (II)$$

По данным [8] полосы 1639 и 1716 $см^{-1}$ относятся к таутомеру (II), а полосы 1619 и 1691 $см^{-1}$ — к таутомеру (I).

Наши измерения дают для интенсивности полос C=C (суммарная интенсивность компонент расщепления полосы C=C) и полосы C=O 165 и соответственно 67 единиц. Такое соотношение интенсивности полос C=C и C=O при наличии сопряжения последних является обычным и тоже указывает на значительное преобладание таутомерной формы (I) с сопряженными связями C=C и C=O и не дает основания предполагать наличие значительного количества других форм, в том числе энольной формы.

Выводы

1. Показано, что интенсивность линии бензольного кольца 1600 $см^{-1}$ очень сильно зависит от характера и природы заместителей и может быть использована для суждений о взаимодействии заместителей с бензольным кольцом.

2. Коэффициенты интенсивности линии бензольного кольца 1000 $см^{-1}$ гораздо меньше зависят от характера заместителей, чем интенсивность линии 1600 $см^{-1}$. В связи с этим линия 1000 $см^{-1}$ может быть использована при исследовании монопроизводных бензола, как «внутренний эталон» для некоторых ориентировочных суждений.

3. Исследования пара-производных нитробензола показали, что не только электроположительные заместители, но и электроотрицательные заместители могут приводить к некоторому возрастанию интенсивности линии нитрогруппы. Поэтому в случаях небольших изменений интенсивности линии нитрогруппы интенсивность последней не может быть использована как критерий для суждения об электроположительности заместителей. Показана неправильность выводов об отнесении группы $(COO)^-$ у анионов бензойных кислот к числу электроположительных заместителей.

4. Экспериментально установлено сильное влияние межмолекулярного взаимодействия на интенсивность линий комбинационного рассеяния ряда полярных молекул в полярной среде.

В связи с этим для возможности более точных суждений необходимо измерение интенсивности в одинаковых, по возможности индиферентных, растворителях.

5. Показано, что о компланарности молекулы можно судить, исходя из исследования интенсивности линии бензольного кольца 1600 $см^{-1}$ и линий кратных связей.

6. Показано, что линия бензольного кольца 1600 $см^{-1}$ у флуорена, дифениленоксида и карбазола значительно интенсивнее, чем у дифенила. Это говорит в пользу того, что молекулы флуорена, дифениленоксида и карбазола более плоские, чем молекула дифенила.

7. При отсутствии сопряжения интенсивность линии C=O мало зависит от заместителей, а при наличии сопряжения — значительно сильнее. При наличии сопряжения кратных связей линия C=O альдегидной группы

более интенсивна, чем линия C=O у однотипных кетонов, что указывает на более сильное взаимодействие альдегидной группы по сравнению с кетонной группой. При одновременном участии карбонильной группы в двух системах сопряжения интенсивность линии C=O в два раза выше, чем при участии в одной такой системе. У более удлиненной системы сопряженных кратных связей интенсивность полос кратных связей выше, чем у соединений, у которых цепь кратных связей замкнута.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
14.XII 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Журн. физ. химии, 15, 1075, 1941.
2. F. Kohlrausch, Phys. Zs., 37, 58, 1936.
3. A. Choppin, C. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2520, 1948.
4. М. В. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 17, 62, 1943.
5. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 20, 129, 1946.
6. П. А. Бажулин, Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 456, 1947.
7. Е. Г. Трещева, П. А. Акишин, В. М. Татевский, Журн. анал. химии, 9, 75, 1948.
8. П. П. Шорыгин, Журн. физ. химии, 21, 1125, 1947.
9. П. П. Шорыгин, Журн. физ. химии, 22, 897, 1948.
10. Fenske, Rank, Anal. Chem., 19, 700, 1947.
11. В. М. Татевский, Е. Г. Трещева и др. Журн. физ. химии, 23, 657, 1949.
12. П. П. Шорыгин, Успехи химии, 19, 419, 1950.
13. M. Harrand, C. R., 226, 241, 1948.
14. А. И. Финкельштейн, П. П. Шорыгин, ДАН, 73, 759, 1950.
15. П. П. Шорыгин, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Карпова, Москва, 1949.
16. H. Ley u. H. Specker, Zs. wiss. phot., 38, 13, 1939.
17. С. С. Самойлов, М. Е. Дяткина, Журн. физ. химии, 22, 1294, 1948.
18. M. Dupont, M. Menut, Bull. de la Soc. chim. de France, 6, 1215, 1939.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

I. ХИМИЗМ ХОЛОДНОПЛАМЕННОЙ И ВЕРХНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

С. С. Поляк и В. Я. Штерн

Рассмотрение литературы, посвященной изучению окисления углеводородов в газовой фазе, приводит к установлению того факта, что до сих пор нельзя назвать ни одной работы, в которой химический анализ углеводородно-воздушной или кислородной смеси по ходу процесса ее окисления давал бы сходящийся баланс между израсходованными исходными и получившимися промежуточными и конечными веществами. Отсутствие таких количественных данных не дает возможности установить, хотя бы для основных стабильных промежуточных веществ, их истинную кинетику образования, не искаженную дальнейшим окислением. Это же, в свою очередь, не позволяет проверить радикально-цепную схему сравнением между рассчитанными по ней и аналитически определенными количествами некоторых стабильных продуктов реакции. В результате предлагаемые авторами схемы не имеют количественного характера и в их составление может быть привнесен значительный элемент произвольности.

Из сказанного становится ясной ошибочность заключения о том, что изучение процесса окисления углеводородов обычными химическими методами себя уже исчерпало. До сих пор изучение при помощи химического анализа кинетики расходования исходных и накопления стабильных промежуточных и конечных веществ все еще остается одним из главных путей исследования этой реакции. Окончательное же и однозначное вскрытие механизма окисления возможно только при использовании прямых методов обнаружения и идентификации свободных радикалов, участвующих в реакции.

В настоящей работе, которая была направлена на получение полного баланса по ходу окисления исходного углеводорода, в качестве объекта окисления был выбран пропилен. На непредельном углеводороде было решено остановиться в предположении, что при переходе от парафинового ряда к олефиновому общее направление процесса окисления в основном сохраняется неизменным. Основанием для такого предположения послужило близкое сходство макроскопических проявлений процессов воспламенения и окисления высших предельных и непредельных углеводородов. В обоих случаях имеются три температурных предела воспламенения, зона холодных пламен, констатируются одинаковые промежуточные продукты реакции. Как известно, в обоих случаях предполагается и одинаковый кинетический механизм окисления (цепная реакция с вырожденными разветвлениями). Из ряда олефиновых углеводородов было решено остановиться на пропилене, который, имея наименьшее для высших углеводородов количество атомов углерода в молекуле, должен при окислении давать и меньшее число промежуточных веществ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Установка и отбор проб. Окисление пропилена изучалось в статических условиях в установке, схематически изображенной на рис. 1. Исследуемая пропилено-кислородная смесь приготавливалась в колбе *1*. Колба *3* представляет собой перепускной сосуд, откуда смесь переводится в реакционный сосуд *6*; последний, изготовленный

из стекла пирекс, имел емкость в 260 мл (диаметром 4 см и длиной 25 см), помещался в горизонтальном положении в электрическую печь со щелью вдоль всей ее длины. Ширина щели равна 1,5 см. Температура в печи измерялась термопарой *11*, а ее постоянство поддерживалось с точностью до 1° при помощи терморегулятора системы Стрелкова [1]. Давление в реакционном сосуде регистрировалось ртутным и стеклянным мембранным манометрами *8* и *5*. Откачка установки производилась форвакуумным масляным и ртутным диффузионным насосами.

Для анализа растворимых в воде продуктов окисления отбор проб производился переводом реагирующей смеси через кран *7* в три ловушки, охлаждаемые жидким воздухом. Специальными опытами было показано, что растворимые в воде продукты реакции при этом целиком вымораживаются в ловушках. После отбора содержимое ловушек растворялось в воде и анализировалось.

Отбор проб для анализа газообразных компонентов реагирующей пропиленокислородной смеси производился переводом ее через кран *7* в предварительно эвакуированную бюретку, соединенную с грушей со ртутью.

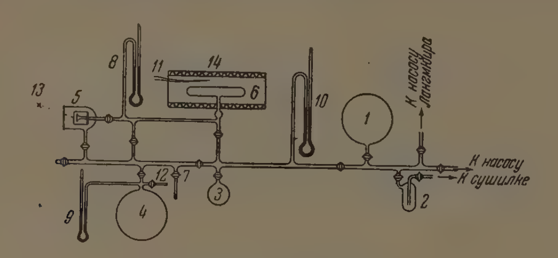


Рис. 1. Схема установки

2. Приготовление исходных веществ. Пропилен получался взаимодействием свежеперегнанного пропилового спирта с P_2O_5. Получающийся газ очищался от CO_2 пропусканием через раствор щелочи. За этим следовало вымораживание пропилена в жидком азоте с последующей фракционированной перегонкой. Обычно получался пропилен 98,5% чистоты. Примесь в 1,5% следует отнести за счет азота. Никаких следов этилена обнаружено не было.

Кислород получался электролитически. Перед употреблением он пропускался через трубки с палладизированным асбестом для очистки от водорода.

3. Анализ. Большинство авторов, изучавших окисление углеводородов, предполагает, что основными промежуточными веществами, возникающими в ходе этой реакции, являются органические перекиси, альдегиды и кислоты. Химический анализ такой смеси представляет значительные трудности, усугубляющиеся еще тем, что, помимо обычно ожидаемых алкильных перекисей, могут иметься еще и ацильные перекиси и H_2O_2. Ниже, при описании результатов эксперимента, показано, что в случае окисления пропилена ацильные перекиси не образуются и, следовательно, задача анализа перекисей заключалась только в нахождении способа определения H_2O_2 и алкильных перекисей при их совместном присутствии. Специальными опытами было показано, что при взаимодействии смесей H_2O_2 и алкильных перекисей с кислым раствором иодистого калия в течение первых двух минут реагирует практически все количество имеющейся H_2O_2 и около 20% присутствующих алкильных перекисей. Такой способ анализа перекисной части наших проб мы считали возможным принять лишь в качестве ориентировочного. Обычно употребляемые методы определения альдегидов нас также не удовлетворяли ввиду невозможности при их помощи разделить формальдегид от высших предельных альдегидов и всю сумму предельных альдегидов от непредельных. Поэтому в настоящей работе, помимо общеизвестных химических методов анализа — определения перекисных соединений кислым раствором иодистого калия, альдегидов гидроксиламином, кислот нейтрализацией щелочью — был использован метод полярографического анализа [2, 3].

Изучаемый раствор сперва полярографируется в 0,1 *N* LiCl. Потенциалы восстановления перекисей лежат в пределах — 0,1 до — 0,8 V. Ошибка при таком определении перекисных соединений не превышает 6%, даже при их наличии в концентрации 10^{-4} %. Следует подчеркнуть, что если в смеси присутствует не одна, а две или три изученных нами перекисей, то разделить их не удается, так как на полярограмме между их волнами не получается отчетливой площадки.

Количественное определение формальдегида и высших предельных альдегидов (при отсутствии непредельных альдегидов) лучше всего вести электровосстановлением в щелочной среде (0,1 *N* LiOH). Формальдегид при этом начинает восстанавливаться при потенциале — 1,6 V, а высшие предельные альдегиды — при потенциале — 1,8 V. Ошибка при таком определении предельных альдегидов не превышает 3—4%.

Наличие в анализируемой смеси, кроме предельных альдегидов, еще и акролеина

(дающего две волны восстановления: в 0,1 N LiCl при потенциалах — 1,4 и —1,8 V, а в 0,1 N LiOH — при потенциалах — 1,2 и —1,6 V [4]) не дает возможности приписать волну, полученную в LiOH на —1,6 V, целиком формальдегиду, так как при этом потенциале восстанавливается и акролеин (вторая волна его восстановления). В этом случае для анализа альдегидной части смеси проводится полярографирование как в LiCl *, так и в LiOH. В результате о концентрации высших альдегидов судят по высоте волны на —1,8 V в LiOH, о концентрации акролеина по высоте волны на —1,4 V в LiCl. Концентрация формальдегида определяется следующим образом. Исходя из найденной концентрации акролеина и его калибровочной кривой устанавливается, какая часть высоты волны на —1,6 V в LiOH отвечает находящемуся в этом растворе акролеину. Оставшаяся часть приходится на формальдегид.

Предельные концентрации, определяемые при помощи полярографического метода анализа, составляют 0,00035% для формальдегида, 0,00022% для высших предельных альдегидов (считая на ацетальдегид) и 0,00017% для перекисей (считая на H_2O_2) — всех в водном растворе.

Анализ газообразных продуктов (C_3H_6, C_2H_4, O_2, CO, CO_2) производился обычными методами в приборе типа Орса. Отобранная проба смеси при этом предварительно освобождалась от растворимых в насыщенном растворе NaCl веществ.

Верхнетемпературное окисление пропилена [5]

Исследованию была подвергнута эквимолекулярная пропиленокислородная смесь. Для нее были определены области горячего воспламенения и медленного окисления (рис. 2). Как видно из рисунка, вся область медленного окисления пропилена, так же как и всех высших парафиновых и олефиновых углеводородов, может быть разделена на две зоны — в одной из них реакция включает в себя холодные пламена; во второй эти пламена отсутствуют. Окисление, лишенное холодных пламен, осуществляется как при более низких, так и при более высоких температурах, чем те, которыми ограничена зона холодных пламен (рис. 2). Из окисления, не возмущенного холоднопламенными вспышками, особенное внимание исследователей привлекает верхнетемпературная его часть. Это объясняется попытками связать наличие двух температурных областей воспламенения высших углеводородов с различными механизмами их медленного окисления — холоднопламенного, с одной стороны, и верхнетемпературного, —с другой. В результате в литературе утвердилось представление о различных путях протекания окисления углеводородов в различных температурных областях. Из наиболее современных утверждений подобного рода можно указать на взгляды Соколика [6] и Уолша [7], считающих, что существеннейшей стадией холоднопламенного окисления является создание и накопление органических перекисей и что эта стадия отсутствует в верхнетемпературном окислении.

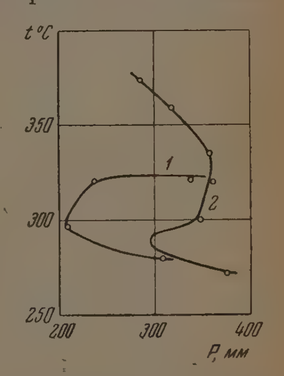


Рис. 2. 1 — область холодных пламен, 2—область воспламенения для смеси $C_3H_6+O_2$

Описываемые ниже опыты были поставлены с целью выяснения природы химических процессов при верхнетемпературном окислении эквимолекулярной пропиленокислородной смеси. Выбору условий, при которых был изучен химизм такого окисления, предшествовало изучение изменений, которые претерпевает скорость рассматриваемой реакции с ростом температуры. С этой целью была исследована зависимость максимальной скорости реакции от температуры при $p_{нач}$= 220 мм. Как видно из рис. 3, мы здесь сталкиваемся со своеобразным видоизменением явления отрицательного температурного коэффициента. На отрезке BC кривой максимальная скорость вместо уменьшения, как это описано для предельных углеводородов [8], сохраняется в случае пропилена неизменной.

* Если раствор анализируемой пробы в LiCl имеет кислый характер, то перед полярографированием раствор нейтрализуют 0,01 N LiOH.

Для исследования была выбрана точка при $t = 370°$ и $p_{нач} = 220$ мм. В этих условиях изменение давления от времени в исследуемой смеси изображено кривой на рис. 4. Кривая имеет отчетливо выраженный S-образный характер и, как видно из ее полулогарифмической анаморфозы ($\lg \Delta p - t$), подчиняется до перегиба экспоненциальному закону $\Delta p = N_0 e^{\varphi t}$. При этом $\varphi = 0{,}177$ сек$^{-1}$. На рис. 5 кривая *3* отвечает скорости реакции в координатах $\Delta p/\Delta t - t$. Максимум скорости реакции, вычисленной таким путем (по изменению общего давления), достигается на 195-й секунде.

На рис. 6 приведены результаты анализа исходных, промежуточных и конечных веществ по всему ходу процесса окисления. В качестве стабильных конденсируемых промежуточных продуктов реакции найдены пере-

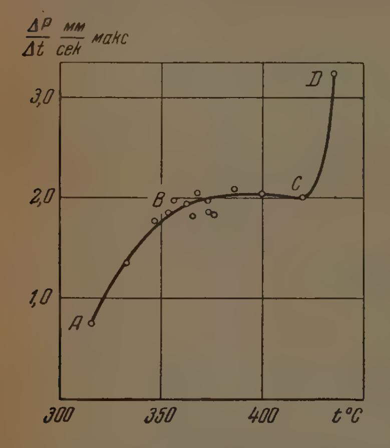


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры для смеси $C_3H_6 + O_2$; $p_{нач} = 220$ мм

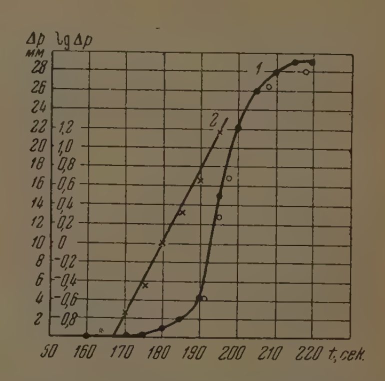


Рис. 4. Смесь $C_3H_6 + O_2$. Кривая *1* — кинетика верхнетемпературного окисления; *2* — ее полулогарифмическая анаморфоза

киси, формальдегид, ацетальдегид, кислоты (почти исключительно муравьиная) и акролеин. Химический и полярографический анализ показал, что основная часть образовавшихся перекисей (до 80%) представляет собой H_2O_2, остальные 20% являются алкильными перекисями.

Полулогарифмические анаморфозы концентрационных кривых перекисей и альдегидов представляют собой прямые линии, что, следовательно, говорит о том, что вплоть до момента максимума скорости реакции (т. е. до 195-й секунды) накопление этих промежуточных веществ подчиняется экспоненциальному закону. Для формальдегида φ найдено равным 0,057 сек.$^{-1}$, для ацетальдегида — 0,046 сек.$^{-1}$ и для перекисей — 0,113 сек.$^{-1}$. К моменту достижения максимальной скорости реакции (т. е. на 195-й секунде) накапливаются и максимальные количества формальдегида, ацетальдегида и перекисей, равные 25,6; 12,3 и 1,07 мм соответственно. Несмотря на то что в этот момент в смеси еще имеется 70% начального пропилена и 48% начального кислорода и что окисление продолжается вплоть до практического израсходования кислорода, количества альдегидов на всем дальнейшем протяжении реакции сохраняются неизменными. В противоположность альдегидам, перекиси, достигнув максимальных количеств, начинают в дальнейшем уменьшаться и к концу реакции их концентрация близка к нулю.

Акролеин образуется в очень небольших количествах. Максимальные его значения не превышают 1,5—2 мм.

Таблица 1

Баланс в миллиметрах на углерод, водород и кислород по ходу верхнетемпературного окисления смеси $C_3H_6+O_2$; $t = 370°$; $p_{нач} = 220$ мм, $\tau = 2'35''$

Момент реакции в сек. после помещения смеси в реакционный сосуд	C			O_2			H_2		
	Израсходовано	Найдено в образовавшихся веществах	Остаток	Израсходовано	Найдено в образовавшихся веществах	Остаток	Израсходовано	Найдено в образовавшихся веществах	Остаток
190	57	52,5	4,5	32,5	23,55	8,95	57	35,5	21,5
191,5	61,5	57,25	4,25	35	25,4	9,6	61,5	39	22,6
195	98,1	92,9	5,2	56	41,6	14,4	98,1	65,4	32,7
197,5	105	102,3	2,7	62	45,8	16,2	105	70,4	34,6
202	120	114	6	75	49,7	25,3	120	73,7	46,3
207,5	135	135,9		89,6	59,4	30,2	135	80,5	54,5
215	153	146,6	6,4	95,5	64,5	31	153	83,5	69,5

На протяжении всей реакции растет количество получающегося CO. Скорость накопления окиси углерода значительно возрастает, начиная с момента достижения максимальной скорости реакции.

Для установления концентрационной кривой H_2O был подсчитан баланс на C, H_2 и O_2 по всему ходу реакции (табл. 1). Из таблицы видно, что весь сгоревший углерод пропилена найден с точностью до 4% в анализируемых продуктах реакции. Остатки водорода и кислорода оказались в соотношениях, близко отвечающих составу воды. Полученная таким путем концентрационная кривая для воды повторяет ход кривой для CO. Вычисленные таким образом количества воды равняются сумме аналитически определенных количеств CO и CO_2.

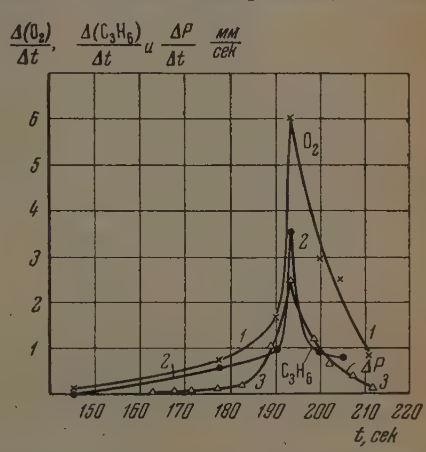


Рис. 5. Кривые: *1* — скорость расходования O_2; *2* — скорость расходования C_3H_6; *3* — скорость изменения давления по ходу верхнетемпературного окисления смеси $C_3H_6 + O_2$. $t = 370°$; $p_{нач} = 220$ мм

О скорости расходования исходных веществ дают представление кривые *1* и *2* рис. 5. Сравнение кривых *1* и *2* с кривой *3* показывает, что максимум скорости реакции, определенной по израсходованию пропилена и кислорода, совпадает во времени с максимумом скорости реакции, определенной по изменению давления и, кроме того, совпадает с моментом установления постоянных концентраций альдегидов и максимальной концентрации перекисей.

Холоднопламенное окисление пропилена [5]

Холоднопламенное окисление углеводородов рассматривается большинством авторов как процесс окисления исходного горючего, доходящий не до конечных продуктов реакции, а останавливающийся на стадии стабильных промежуточных веществ типа альдегидов, перекисей, кислот.

При этом предполагается, что такой процесс неполного окисления углеводорода в основной своей части происходит в самом холодном пламени, в периоде же индукции последнего успевает прореагировать только незначительное количество исходного вещества.

В настоящей работе было изучено холоднопламенное окисление эквимолекулярной пропиленокислородной смеси. Для подробного изучения

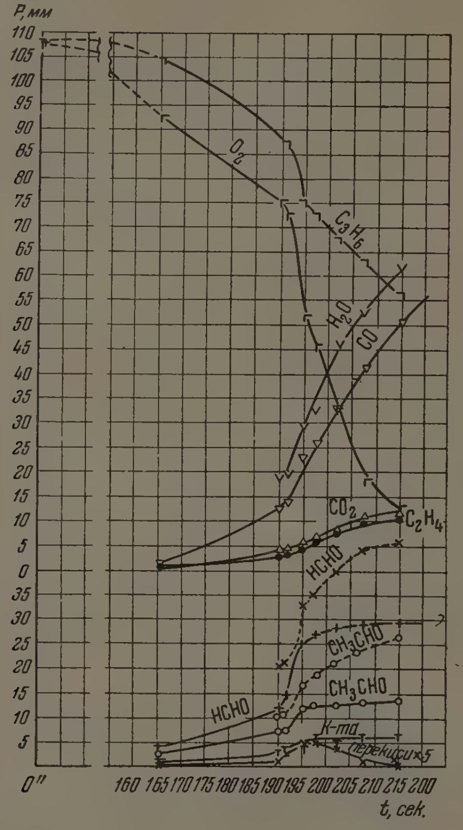


Рис. 6. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных веществ при верхнетемпературном окислении смеси $C_3H_6 + O_2$. $t = 370°$; $p_{нач} = 220$ мм. Пунктирные кривые — истинная кинетика образования альдегидов (без учета их дальнейшего окисления)

кинетики накопления промежуточных и конечных и расходования исходных веществ было выбрано холоднопламенное окисление, протекающее при 300° и начальном давлении в 320 мм. В этом случае по ходу окисления возникают три холодных пламени с промежутками в 6—7 сек. между ними и с периодом индукции первого холодного пламени в 30′46,5″.

Изменение давления по ходу реакции изображено на рис. 7.

При определении состава реагирующей пропиленокислородной смеси в различные моменты холоднопламенного окисления найдены следующие промежуточные и конечные продукты: перекиси (80% — H_2O_2 и 20% — алкильные перекиси), формальдегид, ацетальдегид, акролеин, кислоты,

главным образом муравьиная, CO, CO_2, C_2H_4 и H_2O. Последняя определялась расчетным путем по разности. Таким образом, при холоднопламенном окислении пропилена констатированы те же промежуточные и конечные вещества, что и при верхнетемпературном его окислении.

Результаты анализа смеси по ходу ее окисления представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что реакция, протекающая в периоде индукции, становится измеримой на 20-й минуте. Резкое увеличение ее скорости, химически проявляющееся в значительном расходовании исходных и накоплении промежуточных и конечных веществ, начинается по прошествии 30 мин., когда становится заметным и прирост давления. Эта последняя часть периода индукции продолжается 46, 5″ и заканчивается холоднопламенной вспышкой, причем из полулогарифмических анаморфоз сле-

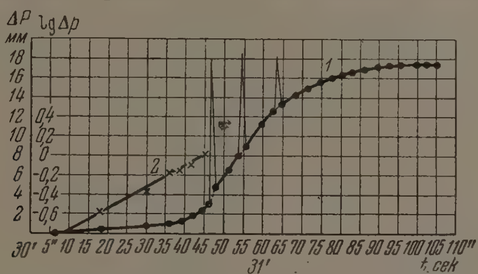


Рис. 7. Смесь $C_3H_6 + O_2$. Кривая *1* — кинетика холоднопламенного окисления; *2* — ее полулогарифмическая анаморфоза. $t = 300°$; $p_{нач} = 320$ мм

дует, что происходящий в этом 46—47-секундном разгоне рост концентраций альдегидов и перекисей подчиняется экспоненциальному закону $c = Ae^{\varphi t}$. φ для перекисей равно 0,034 сек.$^{-1}$, для HCHO — 0,0186 сек.$^{-1}$ и для CH_3CHO—0,0191 сек.$^{-1}$. В результате этой экспоненциально развивающейся реакции формальдегид, ацетальдегид и перекиси накапливаются к моменту возникновения первого холодного пламени до 25, 12 и 1 мм соответственно.

Начиная с этого момента, дальнейшее накопление альдегидов и перекисей прекращается. Количества формальдегида и ацетальдегида, найденные в момент возникновения первого холодного пламени, остаются неизменными до самого конца реакции, перекиси же сохраняются на достигнутом к этому моменту максимальном уровне на протяжении всех трех холодных пламен и промежутков между ними. В последней же стадии реакции (после холодных пламен) их концентрация резко падает.

Акролеин найден по всему ходу процесса в крайне незначительном количестве. К концу периода индукции его концентрация достигает 1 мм и на этом уровне сохраняется вплоть до конца реакции.

Результаты газового анализа показывают, что, в противоположность господствующему представлению, основная часть исходных веществ расходуется не в холодных пламенах, а в течение всех остальных периодов реакции, лишенных холодных пламен. Действительно, к моменту угасания первого холодного пламени из 49% исходного пропилена окислилось 11%, причем только около $^1/_8$ части этого количества расходуется в самом холодном пламени, остальные же $^7/_8$ реагируют на протяжении периода индукции. Аналогично протекает и расходование кислорода: из 20%, прореагировавших к концу первого холодного пламени, только $^1/_7$—$^1/_8$ этого количества расходуется в самом холодном пламени, остальные же $^7/_8$ реагируют на протяжении периода индукции. Подобный баланс можно провести и в масштабе всей реакции. При этом оказывается, что к ее концу из имевшихся начальных 49% C_3H_6 и 49% O_2 во всех трех холодных пламенах израсходовано 5,7% C_3H_6 и 12% O_2, в течение же периода индук-

ции, промежутков между холодными пламенами и в последней стадии реакции — 17% C_3H_6 и 34% O_2. Необходимо отметить, что хотя в холодных пламенах исходных веществ расходуется значительно меньше, чем в остальные периоды реакции, скорость их расходования максимальна именно в холодных пламенах.

В течение всей реакции непрерывно растет количество CO. Скорость накопления окиси углерода в каждом холодном пламени больше, чем в периоды реакции, лишенные пламени.

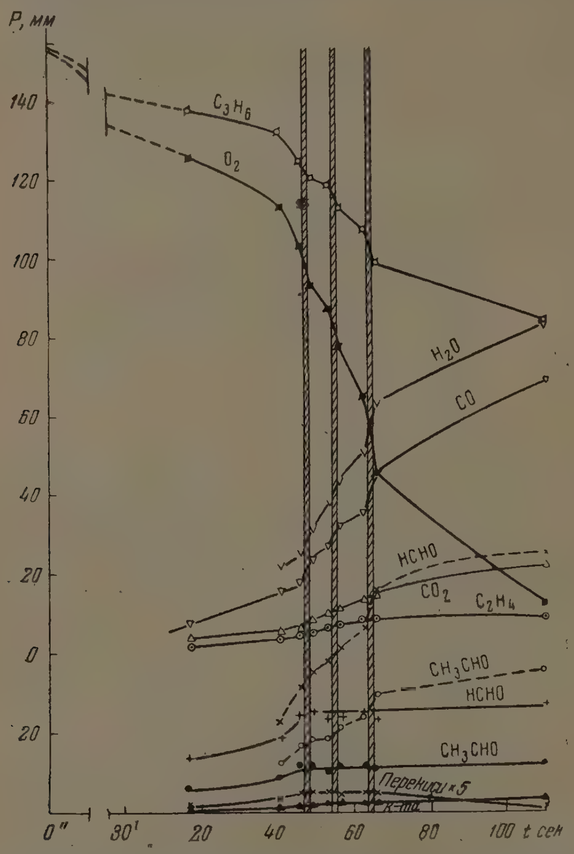


Рис. 8. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при холоднопламенном окислении смеси $C_3H_6 + O_2$. $t = 300°$; $p_{нач} = 320$ мм. Пунктирные кривые — истинная кинетика образования альдегидов (без учета их дальнейшего окисления)

В табл. 2 приведены результаты полного анализа на C, H_2 и O_2 для всех изученных моментов холоднопламенной реакции. Мы видим, что с ростом глубины превращения растет и несоответствие между количествами углерода, сгоревшего и найденного в продуктах реакции. Это ускользание от анализа некоторого количества углерода мы объясняем полимеризацией формальдегида, идущей при холоднопламенном окислении. Первым подтверждением такой полимеризации является то, что ее учет приводит (табл. 2) и здесь в холоднопламенной области к тому же самому равенству количеств воды и сумм количеств $CO + CO_2$, которое было констатиро-

Таблица 2

Баланс в миллиметрах на углерод, водород и кислород по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_6 + O_2$; $t = 300°$; $p_{нач} = 320$ мм; $\tau = 30'46{,}5''$ (случай трех холодных пламен)

Момент реакции	C: Израсходовано	C: Найдено в образовавшихся веществах	C: Разность	C: Ушло на полимеризацию	C: Остаток после учета полимериз.	O_2: Израсходовано	O_2: Найдено в образовавшихся веществах	O_2: Ушло на полимеризацию	O_2: Остаток	H_2: Израсходовано	H_2: Найдено в образовавшихся веществах	H_2: Ушло на полимеризацию	H_2: Остаток
30 м. 40,5 с.	72	67,2	4,8	3	1,8	43	30,5	1,5	11,0	72	46,05	3	23
Конец τ (перед 1-м хол. пламенем)	93	85,8	7,2	4,8	2,4	53	37,6	2,4	13,0	93	61,4	4,8	26,8
Конец 1-го хол. пламени	105	97,1	7,9	5,2	2,7	62,5	44	2,6	15,9	105	64,5	5,2	35,3
Перед 2-м хол. пламенем	111	100	11	8,2	2,8	68,5	45	4,1	19,4	111	62,8	8,2	40
Конец 2-го хол. пламени	126	109,7	16,3	12,8	3,5	79,0	49,3	6,4	22,3	126	65,7	12,8	47,5
Перед 3-м хол. пламенем	144	118,7	25,3	21,5	3,8	91,5	54,75	10,75	26	144	69,1	21,5	53,4
Конец 3-го хол. пламени	171	131,5	39,5	35	4,5	110,5	60,75	17,5	32,25	171	67,5	35	68,5
Конец реакции	213	168,6	44,4	39	5,4	144	82,13	19,5	42,37	213	75,5	39	98,5

вано для верхнетемпературной реакции. Полученная таким образом концентрационная кривая воды приведена на рис. 8. Так же как и для CO, прирост воды в каждом холодном пламени происходит с большей скоростью, чем в периоды реакции, в которые пламя отсутствует.

Из концентрационных кривых для CO_2 и этилена (рис. 8) следует, что накопление этих веществ происходит значительно медленнее и равномернее, чем CO или воды. Никакого заметного увеличения скорости их образования в холодных пламенах не наблюдается.

Как уже было показано, кинетика изменения давления в холоднопламенной реакции имеет вид, изображенный на рис. 7. Пики на кривой невозможно связать с быстрыми увеличениями и последующими уменьшениями числа частиц в смеси, что означало бы резкое изменение природы химической реакции. Гораздо вероятнее — и это принимается многими авторами,— что пики на кривой имеют температурное происхождение. Поэтому нам кажется допустимым провести кинетическую кривую по точкам, дающим прирост давления, не связанный с изменением температуры. Если это сделать, то получается обычная S-образная кривая, подчиняющаяся закону $\Delta p = N_0 e^{\varphi t}$. Анаморфоза ее в координатах $\lg \Delta p - t$ (рис. 7, кривая 2) дает прямую линию с наклоном $\varphi = 0{,}062$ сек.$^{-1}$ На рис. 9 дана вычисленная из такой кривой зависимость скорости реакции от времени в координатах $\Delta p/\Delta t - t$. Как видно из рисунка, максимум скорости реакции совпадает во времени с моментом достижения постоянных концентраций альдегидов и перекисей и, следовательно, с моментом образования первого холодного пламени.

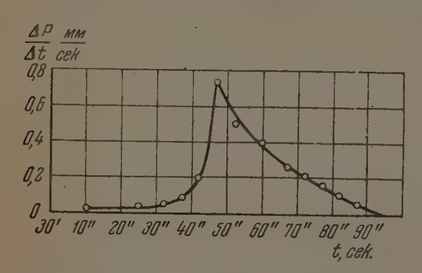


Рис. 9. Скорость изменения давления по ходу холоднопламенного окисления смеси $C_3H_6 + O_2$. $t = 300°$; $p_{нач} = 320$ мм

Холоднопламенное окисление эквимолекулярной пропиленокислородной смеси было изучено еще при той же $t = 300°$ при $p_{нач} = 270$ и 220 мм. Были констатированы все те закономерности, которые выше описаны для подробно разобранного случая трех холодных пламен ($p_{нач} = 320$ мм).

Сравнение химических процессов верхнетемпературного и холоднопламенного окисления пропилена

Сравнение результатов, полученных при изучении холоднопламенного и верхнетемпературного окисления пропилена, приводит к заключению о том, что, в противоположность общепринятой точке зрения, существует значительное сходство в химизме окислительных процессов в обеих температурных областях. Действительно, в обоих случаях: 1) расходование исходных веществ и накопление конечных идет на протяжении всего процесса и прекращается лишь с окончанием реакции *. Чрезвычайно важным при этом является то, что в обеих температурных областях на одно и то же количество израсходованного пропилена расходуются одинаковые количества кислорода (рис. 10). 2) Окисление пропилена на всем протяжении сводится в общих чертах к переводу углеводорода в этилен и в альдегиды (HCHO и CH_3CHO) и последующему окислению

* Нельзя считать это само собой разумеющимся. При окислении, например, ацетальдегида [9] расходование кислорода прекращается задолго до конца реакции. Все дальнейшее протекание реакции состоит в окислении ацетальдегида уже не кислородом, хотя он присутствует еще в значительном количестве, а гидроперекисью ацетила, накопившейся на первой стадии процесса.

этих альдегидов в CO, CO_2 и H_2O. 3) Количества образующихся перекисей очень малы (порядка 0,3—0,5% от исходной смеси) и на 80% состоят из H_2O_2 и только на 20% из алкильных перекисей. 4) К моменту достижения максимальной скорости реакции ($w_{макс}$), вычисленной из изменения давления *, устанавливаются максимальные значения альдегидов и перекисей; начиная с этого момента и вплоть до конца реакции эти количества альдегидов сохраняются неизменными, количества же перекисей спадают до нуля. 5) Сумма образующихся количеств CO + CO_2 равна на всем протяжении реакции количеству образующейся воды.

С точки зрения установленного нами сходства химических процессов в обеих температурных областях, резкое увеличение количеств CO, происходящее в каждой холоднопламенной вспышке, не связано с существенно иным механизмом его образования. Оно является результатом лишь повышения температуры и, как следствие этого, ускорения реакции. Это подтверждается тем, что отношения израсходованных пропилена и кислорода к образующейся CO практически равны для холоднопламенного и верхнетемпературного окисления (табл. 3).

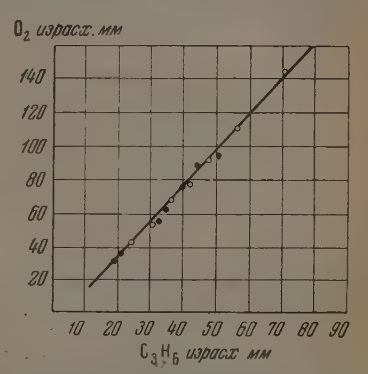


Рис. 10. Зависимость между израсходованными пропиленом и кислородом. ● — верхнетемпературная область; ○ — холоднопламенная область

Еще одним подтверждением близкого сходства химических механизмов холоднопламенного и верхнетемпературного окисления пропилена могут служить проведенные нами опыты по прерыванию верхнетемпературной реакции путем выброса смеси из реакционного сосуда в промежуточный с последующим ее возвращением во второй реакционный сосуд, в условия температур и давлений холоднопламенной зоны **.

Как видно из табл. 4, если только реакция в первом сосуде к моменту выброса не была уже близка к концу, то во втором реакционном сосуде вспыхивали холодные пламена.

Таким образом, единственным найденным химическим отличием между двумя окислительными реакциями пропилена — верхнетемпературной и холоднопламенной — является полимеризация формальдегида, происходящая, по нашему предположению, по ходу второй из них. Однозначное доказательство наличия этой полимеризации является, понятно, предметом дальнейшего исследования. Однако, какой бы ни был при этом получен результат, сейчас уже можно утверждать, что этот химический процесс (по нашему мнению — полимеризация HCHO) не может быть причиной возникновения самих холоднопламенных вспышек. Действительно, как ясно из табл. 5, этот процесс протекает на всем протяжении холоднопламенного окисления, т. е. не только в самих холоднопламенных вспышках, но и в промежутки времени между ними и в течение периода индукции. Если, таким образом, единственное химическое отличие холоднопламенного окисления от верхнетемпературного не является причиной возникновения холоднопламенных вспышек и если, как было показано выше, его учет приводит к сведению баланса, то мы приходим к выводу, что еще какое-то иное побочное и незначительное (так как баланс сводится и без

* Как было выше показано, этот момент в верхнетемпературной области совпадает с моментом достижения $w_{макс}$ по расходу O_2, а в холоднопламенной—с моментом возникновения первого холодного пламени.

** Методика этих опытов кратко была опубликована ранее [10].

Таблица 3

За время прохождения	Колич. израсх. C_3H_6	Колич. израсх. O_2	Колич. образов. CO	$\frac{C_3H_6}{CO}$	$\frac{O_2}{CO}$
Холоднопламенная область: $t = 300°$; $p_{нач} = 320$ мм					
1-го хол. пламени	4	9,5	6	0,67	1,58
2-го хол. пламени	5	9,5	5,2	0,96	1,82
3-го хол. пламени	9	19	10	0,9	1,9
За время после 3-го хол. пламени и до конца реакции	14	33,5	23,5	0,6	1,42
Верхнетемпературная область: $t = 370°$; $p_{нач} = 220$ мм					
За время в сек.					
195—197,5	2,3	6	3,2	0,72	1,88
197,5—202	5	13	6,5	0,77	2
202—207,5	5	14,6	9	0,56	1,63
207,5—215	6	6	9	0,67	0,67

него) химическое превращение, не уловимое при помощи обычной аналитической методики и налагающееся на основное течение реакции без ее искажения, является причиной холоднопламенной вспышки. Стоит отметить, что такой результат нашего химического исследования холоднопламенной реакции вполне совпадает с результатами недавно проведенного спектроскопического изучения холодных пламен [11].

Таблица 5

Момент реакции	Количество углерода, недооткрытое анализом, в % к сгоревшему углероду	
30 м. 40,5 с.	6,66	
		1,09
Конец τ (перед 1-м хол. плам.) . .	7,75	
		—0,2
Конец 1-го хол. пламени	7,52	
		2,48
Перед 2-м хол. пламенем	10	
		2,95
Конец 2-го хол. пламени	12,95	
		4,65
Перед 3-м хол. пламенем	17,6	
		5,4
Конец 3-го хол. пламени	23	
		—2
Конец реакции	21	

ВЫВОДЫ

1. Изучено верхнетемпературное и холоднопламенное окисление эквимолекулярной пропиленокислородной смеси. В обеих температурных областях в качестве промежуточных и конечных веществ получены: формальдегид, ацетальдегид, муравьиная кислота, перекиси (главным образом перекись водорода), C_2H_4, CO, CO_2 и H_2O.

Таблица 4

Опыты с перебросом реагирующей смеси $C_3H_8 + O_2$ из условий верхнетемпературной области в условия холоднопламенной

1-й реакционный сосуд						Длительность пребывания смеси в промежуточном сосуде в секундах	2-й реакционный сосуд					τ* реакции, возобновлен. во 2-м реакц. сосуде, после вброса из промежуточн.	Количество холодных пламен
Условия опыта			Характеристика реакции при проведении целиком в 1-м реакц. сосуде		Момент переброса смеси из 1-го реакц. сосуда в промежуточный		Условия опыта			Характеристика реакции при проведении целиком в 2-м реакц. сосуде			
Область	t°C	$p_{нач}$ в мм	τ*	Δp** в мм			Область	t°C	$p_{нач}$ в мм	τ*	Колич. холодн. пламени		
Верхнетемператур.	370	220	8′18″	30	В начале периода реакции ($\Delta p \sim 1$ мм)	50	Холоднопламенная	300	280	7′40″	4	38″	3
То же	370	220	8′18″	30	В период реакции ($\Delta p \sim 6$ мм)	50	То же	300	280	7′40″	4	26″	3
»	370	220	8′18″	30	В середине периода реакции ($\Delta p \sim 15$ мм)	50	»	300	280	7′40″	4	16″	3
»	370	220	8′18″	30	При $\Delta p = 25$ мм	50	»	300	280	7′40″	4	Реакция не возобновл.	
»	370	220	8′18″	30	В конце реакции ($\Delta p = 30$ мм)	50	»	300	280	7′40″	4		

* Период индукции, т. е. время от момента вброса смеси в реакционный сосуд до возникновения холодного пламени в холоднопламенной реакции или до начала подъема давления в верхнетемпературной реакции.

** Прирост давления в конце верхнетемпературной реакции.

2. На протяжении всей реакции происходит расходование C_3H_6 и O_2 и накопление C_2H_4, CO, CO_2, H_2O и кислоты. Накопление альдегидов и перекисей происходит только до момента максимума скорости, вычисленного по приросту давлений (а для верхнетемпературной области и по расходу исходных веществ). Эти максимальные количества альдегидов сохраняются постоянными до конца реакции, количества же перекисей, начиная с этого момента, уменьшаются.

3. По всему ходу верхнетемпературного окисления сведен баланс по продуктам. Для холоднопламенного окисления баланс сведен при принятии частичной полимеризации образующегося в реакции формальдегида. Сведение баланса дало возможность вычислить количество образующейся в реакции воды, оказавшегося приблизительно равным сумме количеств $CO + CO_2$.

4. В результате исследования холоднопламенного и верхнетемпературного окисления эквимолекулярной пропиленокислородной смеси показано близкое сходство в химизме окисления пропилена вне зависимости от температурной области, в которой оно протекает. Этим самым показан незначительный удельный вес холоднопламенной вспышки в общем процессе холоднопламенного окисления.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Стрелков, Журн. техн. физики, 5, 1502, 1935.
2. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. общ. химии, 10, 21, 1940.
3. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Труды Всесоюзн. конф. по аналит. химии, т. II, 603, 1943, Изд-во АН СССР, Москва.
4. М. И. Гербер, М. Б. Нейман, Журн. аналит. химии, 2, 135, 1947.
5. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 65, 311, 1949.
6. А. С. Соколик, С. А. Янтовский, Журн. физ. химии, 20, 13, 1946.
7. A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., 43, 297, 1947.
8. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2244, 1938.
М. Б. Нейман, Nature, 135, 655, 1935; К. И. Иванов, В. Савинова, Журн. прикл. химии, 8, 64, 1935; Н. М. Чирков, С. Г. Энтелис, Журн. физ. химии, 22, 1930, 1948.
9. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 271, 1947.
10. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 66, 235, 1949.
11. J. E. C. Topps, D. T. A. Townend, Trans. Farad. Soc., 42, 345, 1946.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ИОДИСТОГО СЕРЕБРА ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

А. Г. Гольдман и И. А. Акимов

Работами А. Т. Вартаняна [1] установлено наличие фотопроводимости у органических красителей, нанесенных в виде тонкой пленки, осажденной из раствора. Е. К. Пуцейко [2] расширила эти результаты путем изучения фотоэффекта в конденсаторе, заполненном мелкокристаллическим порошком красителя, при переменном освещении; большая чувствительность метода позволила определить спектральное распределение фотоэффекта.

Величины фотопроводимости красителей в измерениях Вартаняна были незначительны (фототоки до 10^{-9} А). Исследованиями Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренина [3] установлено, что при сенсибилизации полупроводников красителями фотоэлектрической чувствительностью полупроводника, достигая значений в несколько процентов последней и относительно возрастая с повышением температуры.

Таким образом, в область фотоэлектрических явлений в полупроводниках включается обширный класс объектов — органические красители. При этом полупроводник создает среду, в которой наличие красителя ведет при освещении к освобождению носителей электричества. До настоящего времени изучалось небольшое количество полупроводников, сенсибилизируемых красителями [3, 4].

Иодистое серебо, изготовленное по описываемой ниже методике, является полупроводником, создающим благоприятные условия для изучения сенсибилизации его фотопроводимости красителями.

а) Контакт иодистого серебра с электродами платиновыми или аквадаговыми не создает эффектов выпрямления, осложняющих измерения; темновой ток в сопротивлении из иодистого серебра остается постоянным при постоянном напряжении и возрастает пропорционально приложенному напряжению; после освещения восстановление начального состояния требует некоторого времени (инертность).

б) В видимой области максимум поглощения иодистого серебра расположен у коротковолновой границы (около 420 mμ [5]), и поглощение резко убывает к более длинноволновой части спектра. Спектральное распределение собственной фотопроводимости иодистого серебра [6] соответствует распределению поглощения. Поэтому в большей части спектра добавочная фотопроводимость, вызываемая красителем, удобно наблюдается.

в) Собственная электрическая проводимость препаратов иодистого серебра, изготовленного ниже описанным методом, имела значения в границах, удобных для измерения (сопротивление препарата 10^7—$10^8 \Omega$).

г) При окрашивании иодистого серебра были получены препараты с фотопроводимостью, в несколько раз превышающей собственную фотопроводимость иодистого серебра.

д) Препараты иодистого серебра, как неокрашенные, так и окрашенные, устойчиво сохраняли свои свойства при хранении в течение месяцев.

Было обследовано свыше 30 красителей, из которых около половины оказались эффективными сенсибилизаторами иодистого серебра и вызывали

в спектральном распределении фотопроводимости появление дополнительного максимума.

а) Препараты. Иодистое серебро было получено осаждением из водного раствора азотнокислого серебра иодистым калием с небольшим избытком; осадок промывался и просушивался. Препараты представляли собой стеклянные пластинки размером около 20×10 мм²; они покрывались слоем платины путем катодного распыления, причем непокрытой оставалась щель шириной 3—4 мм. Затем платина закреплялась на стекле вжиганием в печи. Иодистое серебро помещалось в танталовую лодочку, над которой были расположены пластинки с электродами, и возгонялось на эти пластинки прогревом лодочки электрическим током до температуры, дававшей достаточно медленную возгонку. Возгонка велась под колоколом в вакууме, который поддерживался двухступенчатым масляным насосом (около 10^{-2} мм рт. ст.), и длилась 2—3 мин.; за это время получались полупросвечивающие слои. Сопротивление этих слоев было порядка 10^{7}—$10^{8}\Omega$; они обладали значительной фотопроводимостью и при интенсивном освещении уменьшали сопротивление в 8—10 раз.

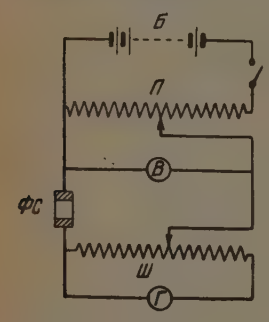


Рис. 1. Электрическая схема измерения фотопроводимости

Окрашивание производилось погружением на несколько минут в спиртовой раствор красителя.

б) Измерительная установка (рис.1)состояла из зеркального гальванометра *Г* с шунтом *Ш*, измерявшего ток через фотосопротивление *ФС*, на который подавалось напряжение, ответвляемое с потенциометра *П* (общее сопротивление 10 000 Ω) и измеряемое вольтметром *В*. Источником напряжения была анодная батарея на 80 V. Гальванометр обладал чувствительностью $1{,}6\cdot10^{-9}$ А/мм.

Для снятия спектрального распределения фотопроводимости пользовались монохроматором типа МК-7 со стеклянной оптикой для области от 406 до 780 mμ. Источником света служила лампа накаливания (30 W 12 V), питаемая особой аккумуляторной батареей. Распределение энергии в спектре этой лампы было измерено при помощи линейного термостолбика А. П. Полетаевым, которому мы весьма обязаны за предоставление графика распределения.

Таблица 1

Препарат	I_1	I_2	$\frac{I_2}{I_1}\cdot100$
Чистый AgJ	75	5	6,7
Чистый AgJ	150	15	10
Чистый AgJ	80	7	8,8
№ 124, окраш. метиленовым зеленым	210	72	34
№ 64, окраш. иодом эозином	300	68	22,6
№ 52, окраш. метиленовым зеленым	122	67	55
№ 113, окраш. эритрозином	243	60	24,7
№ 105, окраш. кристалл. фиолетовым	122	61	50
№ 123, окраш. метиленовым голубым	160	50	31

Примечание. I_1 — фототок при освещении белым светом; I_2 — фототок при том же освещении через светофильтр из иодистого серебра.

Препарат помещался в светонепроницаемой коробке за выходной щелью монохроматора.

Сенсибилизирующее действие красителей на иодистое серебро обнаруживается и при освещении белым светом, если применить в качестве светофильтра слой иодистого серебра, испаренного на стекло. Этот светофильтр значительно снижает собственную фотопроводимость иодистого серебра.

Так, для трех, взятых на выбор препаратов иодистого серебра, при освещении через светофильтр сохранялось 6,7—10% фотопроводимости, между тем как у окрашенных препаратов в тех же условиях сохранялось от 23

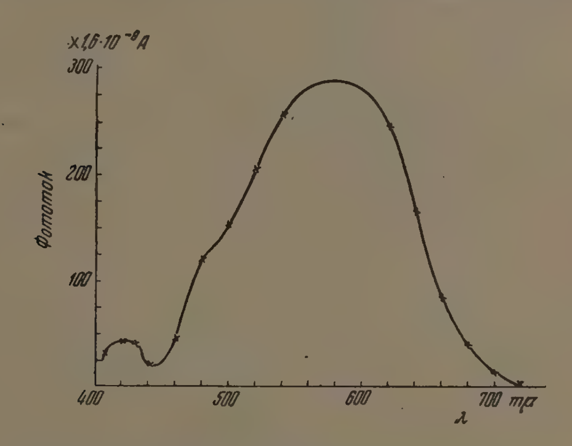


Рис. 2. Спектральное распределение фототока препарата иодистого серебра, окрашенного кристаллическим фиолетовым

до 55% фотопроводимости (табл. 1), что указывает на возникновение повышенной чувствительности вне собственной области поглощения иодистого серебра.

Интегральный эффект сенсибилизации фотопроводимости нередко в несколько раз превышает собственную фотопроводимость иодистого серебра. Это видно из спектрального распределения чувствительности фотопроводимости. На рис. 2 даны значения фототока $(\Delta i = i_{\text{св}} - i_{\text{темн}})$ для препарата, окрашенного кристаллическим фиолетовым. Рисунок показывает огромный перевес сенсибилизированной фотопроводимости над собственной в общем эффекте белого освещения. Приводим еще график для препарата, окрашенного метиленовым голубым (рис. 3).

Для определения длины волны максимумов фотопроводимости окрашенных препаратов в дальнейшем спектральные кривые приведены к равноэнергетическому спектру. По оси абсцисс отложены длины волн, по оси ординат — отношения фототока при данной длине волны к фототоку при максимуме собственной фотопроводимости иодистого серебра, выраженное в процентах. На рис. 4 приведены данные для чистого иодистого серебра, на дальнейших рисунках — данные для препаратов, окрашенных эритрозином (рис. 5), кристаллическим фиолетовым (рис. 6), иодом эозином (рис. 7), метиловым зеленым (рис. 8).

В табл. 2 сведены результаты подобных измерений для обследованных красителей.

Зависимость сенсибилизации от концентрации сенсибилизатора при окраске иллюстрируется данными рис. 9, полученными для фуксина основ-

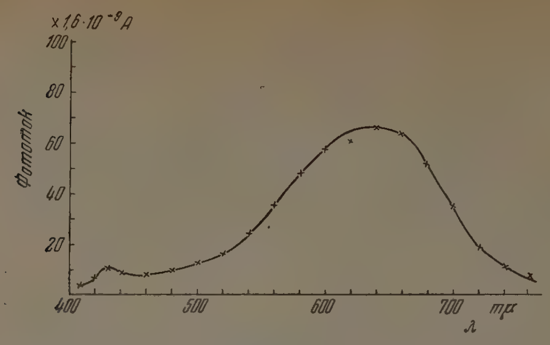


Рис. 3. Спектральное распределение фототока препарата иодистого серебра, окрашенного метиленовым голубым

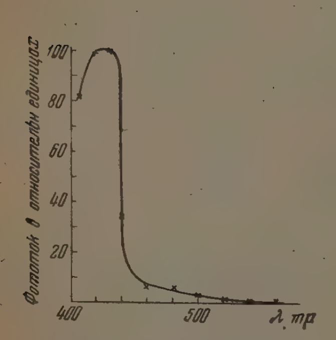


Рис. 4. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра для равноэнергетического спектра

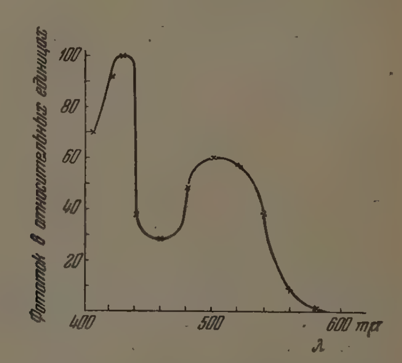


Рис. 5. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра, окрашенного эритрозином, для равноэнергетического спектра

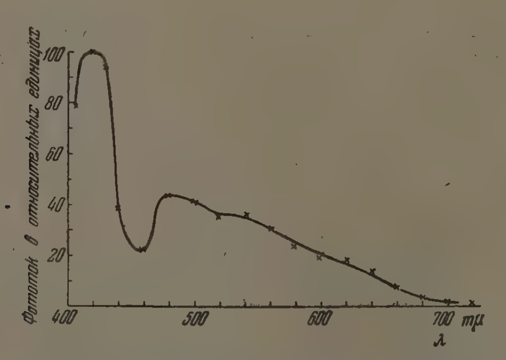


Рис. 6. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра, окрашенного кристаллическим фиолетовым, для равноэнергетического спектра

Таблица 2

Краситель	Местоположение в спектре сенсибилизированного максимума в mμ	Краситель	Местоположение в спектре сенсибилизированного максимума в mμ
Метиловый зеленый	620	Шарлах красный	—
Эозин метилен голубой	—	Тропеолин	—
Метиловый красный	—	Нейтральный красный	480—540
Кристаллический фиолетовый	480—540	Фенол красный	—
Фуксин основной	540	Метиловый оранжевый	—
Метиленовый голубой	580	Кармин	—
Индиго кармин	—	Эозин	520
Сафранин	480	Эритрозин	500
Орцеин	—	Метиленовый зеленый	620
Иод эозин	520	Гематоксилин	—
Флуоресцеин	480	Хризоидин основной	—
Фуксин кислый	—	Судан три	—
Бисмарк браун	540	Эозин натрий	520
Конго красный	540	Метиловый фиолетовый	480—540
Ализарин	—	Бромфенолблау	600
		Диметиламидоазобензол	480—540

ного. Измерения были выполнены с одним препаратом; кривая *1* соответствует неокрашенному иодистому серебру, кривая *2* получена после окрашивания в течение 3 мин. в растворе 10^{-5} моль/л; кривая *3* — после дальнейшего окрашивания в растворе 10^{-4} моль/л; кривая *4* — еще после одного окрашивания в растворе 10^{-3} моль/л. В этих пределах увеличение концентрации красителя изменяет кривую спектральной чувствительности, относительно усиливая область, соответствующую поглощению красителя. Процесс окрашивания, связанный с погружением препарата в спирт, вводит осложнения; нередко вызывает увеличение сопротивления препарата и уменьшает его абсолютную фотопроводимость. У препаратов иодистого серебра сопротивление, судя по данным Шолля [5], зависит от примеси иода; изучение действия таких примесей и факторов, влияющих на содержание этих примесей в препаратах иодистого серебра, выходило за рамки данной работы.

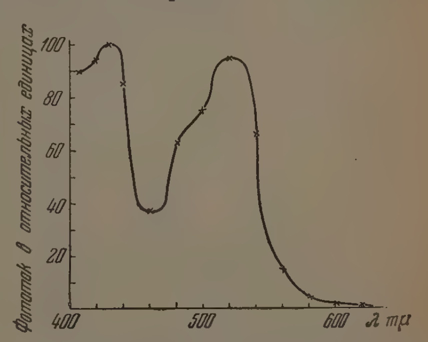


Рис. 7. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра, окрашенного иодом эозином, для равноэнергетического спектра

После прекращения освещения бо́льшая часть фотопроводимости исчезала быстро, но для восстановления начальной темновой проводимости требовалось некоторое время порядка нескольких минут. Для примера приводим данные, полученные для чистого иодистого серебра при освещении через монохроматор длиной волны $\lambda = 430$ mμ (рис. 10). С повышением температуры абсолютная величина фототока уменьшалась, и в то же время значительно уменьшалась инерционность.

Весьма значительные эффекты сенсибилизации иодистого серебра красителями благоприятствуют изучению природы этих явлений и выдвигают вопрос о возможности практического использования сенсибилизации красителями для расширения области применений фотосопротивлений.

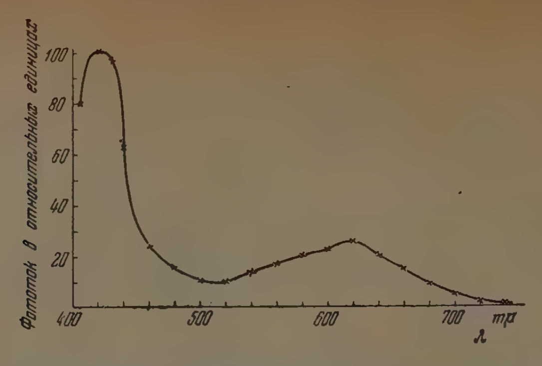


Рис. 8. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра, окрашенного метиловым зеленым, для равноэнергетического спектра

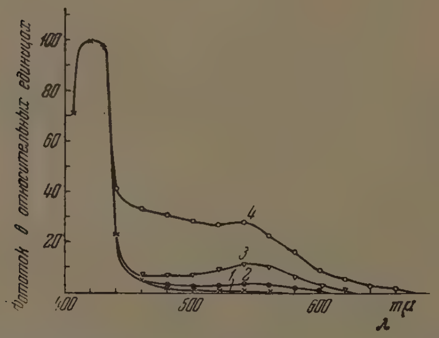


Рис. 9. Спектральное распределение фототока в препарате иодистого серебра, окрашенного спиртовым раствором фуксина основного различной концентрации: *1* — неокрашенного; *2* — концентрации 10^{-5} моль/л; *3* — концентрации 10^{-4}; *4* — концентрации 10^{-3}

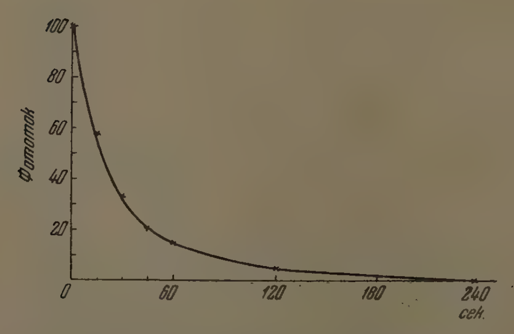


Рис. 10. Спадание фототока в иодистом серебре со временем после прекращения освещения

Выводы

1. Исследована фотопроводимость иодистого серебра, окрашенного органическими красителями.

2. При освещении белым светом вызванная сенсибилизацией красителем фотопроводимость в ряде случаев в несколько раз превышает собственную фотопроводимость иодистого серебра.

3. Среди исследованных 31 красителей 17 дали значительную сенсибилизацию, для них было определено спектральное распределение фотопроводимости окрашенных препаратов.

4. Иодистое серебо представляет собой удобную среду для изучения сенсибилизации фотопроводимости органическими красителями.

Вологодский педагогический
институт им. В. М. Молотова

Поступила
2.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946.
2. Е. К. Пуцейко, Журн. физ. химии, 22, 1172, 1948.
3. Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 23, 676, 1949. Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ДАН, 70, 401, 1950.
4. N. Kameyama a. T. Fukomoto, Journ. Soc. Chem. Ind. (Japan), 42, 244, 1939; N. Kameyama a. K. Mizuta, Journ. Soc. Chem. Ind. (Japan), 42, 426, 1939; W. West a. B. H. Carrol, Journ. Chem. Phys., 15, 529, 1947.
5. H. Scholl, Ann. d. Phys. (4), 16, 193, 1905.
6. Е. А. Кириллов, Zs. f. wiss. Phot., 26, 235, 1929.

СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КИНЕТИКА САМОРАСТВОРЕНИЯ АМАЛЬГАМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

И. А. Багоцкая

Ранее было показано [1], что растворение ртути в 2 $N\,H_2SO_4$ в атмосфере кислорода происходит по электрохимическому механизму. Скорость растворения ртути определяется кинетикой восстановления кислорода в перекись водорода. Последняя зависит от потенциала ртутного электрода, определяющегося концентрацией ионов ртути в растворе. Таким образом, скорость растворения ртути могла быть определена на основании кинетических закономерностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода поляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда эта реакция является единственной.

Было показано, что стационарный потенциал ртути и скорость саморастворения ее зависят от концентрации кислорода в растворе. По мере уменьшения концентрации кислорода в растворе стационарный потенциал сдвигается в отрицательную сторону, скорость растворения ртути при этом соответственно уменьшается.

В настоящей работе изучалась зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгам в 2N H_2SO_4 в атмосфере кислорода от концентрации амальгамы и концентрации кислорода в растворе. Растворение исследованных амальгам олова и таллия происходит при потенциалах, соответствующих восстановлению O_2 в H_2O_2 и частично в H_2O.

Согласно теории концентрационной поляризации между потенциалом электрода φ и силой тока восстановления кислорода I_{O_2} существует соотношение:

$$\varphi = \varphi_{1/2}^{O_2} + \frac{RT}{\alpha_{O_2}F}\ln\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right], \qquad (1)$$

где $\varphi_{1/2}^{O_2}$ — потенциал полуволны кислорода, не искаженный растворением металла, $(I_d)_{O_2}$ — предельный ток по кислороду.

Аналогично для реакции растворения металла амальгамы можно написать

$$\varphi = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln\left[\frac{(I_d)_{Me}}{I_{Me}} - 1\right], \qquad (2)$$

где $\varphi_{1/2}^{Me}$ — потенциал полуволны растворения металла, не искаженный восстановлением кислорода, и $(I_d)_{Me}$ — предельный ток по растворяющемуся металлу. Коэффициент α равен валентности реагирующего на электроде вещества в случае обратимого процесса и принимает меньшие значения в случае его необратимости.

В случае капельного электрода уравнения эти выводятся в предположении об обратимости электрохимической реакции, однако с известным приближением могут быть применены и к необратимым процессам [2].

Мы предполагаем, что растворение амальгамы происходит по электрохимическому механизму и при стационарном потенциале $\varphi_s\,|I_{O_2}| = |I_{Me}|$. Объединяя уравнения (1) и (2), получим

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{O_2} + \frac{RT}{\alpha_{O_2}F}\ln\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} - 1\right] = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln\left[\frac{(I_d)_{Me}}{I_s} - 1\right]. \qquad (3)$$

Уравнение (3) выражает зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгамы от кинетики восстановления кислорода и растворения металла, а также концентрации кислорода в растворе и металла в амальгаме.

Измерения проводились на амальгамном капельном электроде, позволяющем учитывать концентрационную поляризацию как по кислороду, так и по металлу, содержащемуся в амальгаме.

Амальгамы готовились в стеклянном резервуаре *А*, изображенном на рис. 1. В чистый сухой сосуд через отверстие *а* вводился кусочек металла, из которого приготовлялась амальгама. После этого через резервуар продувался электролитический водород. Спустя 2—3 часа нижняя часть резервуара отверстием шлифа *б* погружалась в чистую ртуть. Резервуар отключался от водородной установки и присоединялся к водоструйному насосу через отверстие *b*, и в резервуар втягивалось нужное количество ртути. В резервуаре все время сохранялась атмосфера водорода. Так как при заполнении резервуара ртутью в резервуар невольно попадало небольшое количество воздуха, то через него вновь в течение 1—2 час. продувался водород. Резервуар с амальгамой неоднократно встряхивался для получения однородного раствора. Из-за легкой окисляемости амальгам, заполнение резервуара капельного электрода *Б* амальгамой производилось в атмосфере водорода. Для этого капилляр и трубка, соединяющая его с резервуаром, заполнялись чистой ртутью. Через прибор продувался водород. Для избежания образования воздушных мешков левая трубочка манометра установки заполнялась ртутью. Для этого при помощи трехходового крана *К* резервуар со ртутью *В* соединялся с манометром, остальная часть установки отключалась. Опусканием груши ртуть в левой трубке манометра доводилась до отверстия трехходового крана. После этого манометр трехходовым краном отключался от установки, резервуары *В* и *Б* соединялись, и через них продувался водород, движение которого на рис. 1 обозначено стрелками. Спустя 7—8 час. прибор заполнялся водородом. Ртуть в это время вытекала из прибора через капилляр, и, когда она оставалась в количестве, едва покрывающем отверстие капилляра, резервуар *Б* заполнялся амальгамой. Для этого резервуар *А* с приготовленной амальгамой вставлялся в шлиф *б* резервуара *Б*. Резервуар *А* соединялся с водородной установкой и амальгама переливалась. При этом ртуть, а затем и амальгама продолжали вытекать из капилляра. Для удаления воздуха, попавшего в прибор в небольшом количестве при переливании амальгамы, через установку вновь выше описанным способом продувался водород в течение 1—2 час.

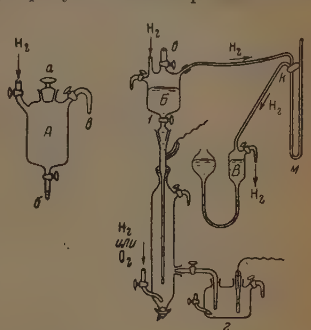


Рис. 1. Амальгамный капельный электрод

При заполнении резервуара *Б* амальгамой другой концентрации или другого металла обычно выжидали, пока из него не вытечет почти вся амальгама, находящаяся в нем, и затем вышеописанным способом заливали новую. Обычно вначале проводились измерения с более разбавленными амальгамами, чтобы остатками амальгамы в резервуаре существенно не менять концентрацию новой порции.

Несмотря на смазывание кранов и шлифов резервуаров *А* и *Б* и поддержание в них атмосферы водорода, при стоянии амальгама, особенно олова, покрывалась окисной пленкой, и концентрация ее со временем менялась. Поэтому точно определить концентрацию амальгамы по весу ртути и металла нельзя; последняя оценивалась по величине предельного анодного тока. Амальгамы готовились из спектрально чистого олова и таллия и ртути, очищенной пропусканием через разбавленный раствор азотнокислой закиси ртути и дестиллированную воду.

Благодаря легкой окисляемости амальгам капилляр капельного электрода быстро засоряется и выходит из строя. Поэтому удобно работать с достаточно широким капилляром. Для избежания появления полярографических максимумов второго рода капилляр должен быть длинным.

Перед началом опыта конец капилляра промывался слегка разбавленной азотной кислотой, дестиллированной водой, крепкой серной кислотой и дважды перегнанной водой. После окончания опыта сухой капилляр погружался в ртуть или амальгаму. После этого поворотом крана *1* вытекание ртути из капилляра прекращалось. Перед проведением опыта кран *1* открывался и лишь после того, как амальгама начинала вытекать, кончик капилляра вынимался из ртути.

Период капания в наших опытах колебался от 4 до 5 сек. Ток, текущий через капельный электрод, измерялся сильно демпфированным гальванометром. Измеряемый на опыте ток не пересчитывался на период капания, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой. Не вводилась также поправка, учитывающая изменение количества амальгамы, вытекающей в единицу времени при разных потенциалах.

Потенциал капельного электрода определялся по наложенному напряжению. Вторым электродом Г, относительно которого определялся потенциал, служил водородный электрод в том же растворе. Видимая поверхность платины водородного электрода равнялась 8 см². Ранее [3] была доказана практическая неполяризуемость такого водородного электрода.

Для уменьшения падения потенциала в растворе между капельным и вспомогательным электродами, измерения велись при открытом кране сифона, соединяющего ячейку капельного электрода с ячейкой водородного электрода. В исследуемом растворе 2N H_2SO_4 сопротивление между капельным и вспомогательным электродами не превышало 400 Ω, и в наиболее важной для нас области, где поляризационный ток резко меняется с потенциалом электрода, максимальное падение потенциала в растворе было не больше 6 mV. Используемая для приготовления растворов серная кислота была дважды перегнана. Прибор был помещен в воздушный термостат с температурой 27°.

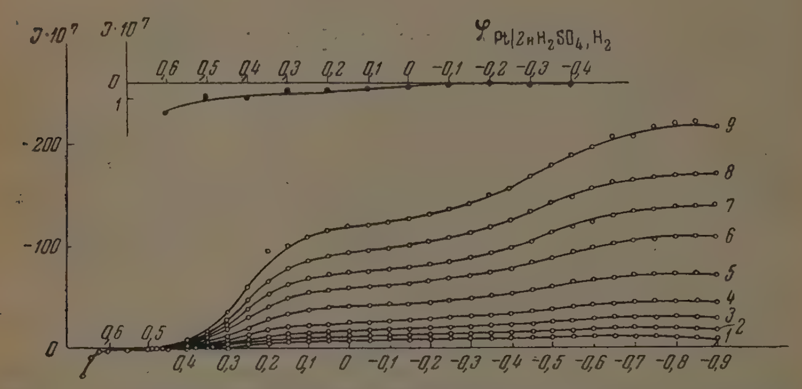


Рис. 2. ○ — поляризационные кривые разбавленной амальгамы олова в 2N H_2SO_4, содержащей разные концентрации кислорода; ● — поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы олова в 2 N H_2SO_4

Исследуемый раствор насыщался электролитическим водородом, предварительно очищенным пропусканием через плюмбит натрия. Одновременно водородом насыщался раствор вспомогательного электрода. Спустя 40—60 мин. продувание водорода через раствор прекращалось, и снималась кривая зависимости тока от напряжения. Измеряемый при этом ток при достаточно отрицательных потенциалах является током заряжения. При более положительных потенциалах начинается растворение металла амальгамы. Ток анодного растворения металла резко возрастает по мере сдвига потенциала в положительную сторону, пока не наступает концентрационная поляризация по растворяющемуся металлу, и на поляризационной кривой появляется площадка предельного тока. Поляризационные кривые анодного растворения амальгам олова и таллия проведены на рис. 2, 3, 4 и 5 через темные кружки. В случае крепких амальгам таллия на поляризационной кривой появляется максимум первого рода, для подавления которого в раствор добавлялась желатина в количестве 0,003%. Специальными опытами было определено минимальное количество желатины, необходимой для полного подавления максимума. На поляризационной кривой анодного растворения разбавленной амальгамы олова получаются две площадки. Площадка, лежащая при более отрицательных потенциалах, соответствует предельному току процесса $Sn \rightarrow Sn^{++}$; вторая соответствует переходу Sn в Sn^{++++}. Однако в случае крепких амальгам олова не удается снять вторую часть поляризационной кривой из-за плохой растворимости солей четырехвалентного олова.

Поляризационную кривую крепкой амальгамы таллия приходится обрывать при потенциале 0,3 V, так как при более положительных по-

тенциалах нарушается нормальный режим вытекания амальгамы. Капельки амальгамы становятся очень мелкими, а период капания резко падает. При потенциале 0,6 V и положительнее наступает растворение ртути.

После снятия кривой анодного растворения амальгамы через раствор продувался электролитический кислород, пока концентрация последнего не достигала приблизительно нужной величины. О концентрации кислорода в растворе мы судили по предельному току восстановления O_2 в H_2O_2 или в H_2O. Поляризационная кривая в атмосфере O_2 снималась спустя 10—15 мин. после прекращения прохождения кислорода через раствор. За это время концентрация кислорода в объеме раствора успевала выравняться. Для создания в растворе более высокой концентрации кислорода, через раствор пропускалась новая порция кислорода.

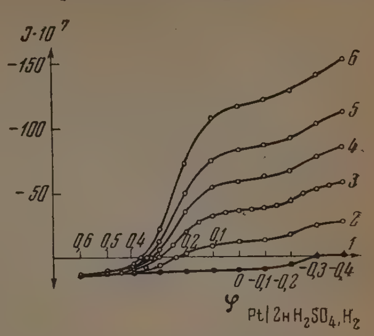


Рис. 3. ○ — поляризационные кривые разбавленной амальгамы таллия в $2N$ H_2SO_4, содержащей разные концентрации кислорода; ● — поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы таллия в $2\ N$ H_2SO_4

В случае концентрированных амальгам таллия измерения в одном и том же растворе не должны продолжаться долго, так как ионы таллия, накопляющиеся в растворе в результате растворения амальгамы, находящейся на дне ячейки, начинают восстанавливаться на капельном электроде при более отрицательных потенциалах и иска-

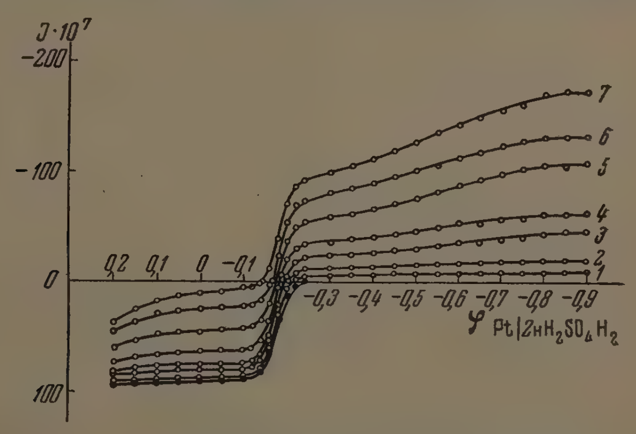


Рис. 4. ○ — поляризационные кривые концентрированной амальгамы олова в $2N$ H_2SO_4 содержащей разные концентрации кислорода; ●— поляризационная кривая анодного растворения концентрированной амальгамы олова в $2\ N$ H_2SO_4

жать тем самым измеряемый ток. Длительное соприкосновение амальгамы олова с раствором не мешает опыту, так как ионы олова в растворе, содержащем SO''_4, не восстанавливаются [4]. Через ячейку водородного электрода периодически продувался водород.

Обычно в конце каждой серии измерений с одной концентрацией амальгамы мы вновь снимали поляризационную кривую анодного растворения и контролировали тем самым постоянство концентрации амальгамы.

Результаты измерений и их обсуждение

Уравнение (3) в общем виде может быть решено графически. Выводы из него, однако, значительно упрощаются в двух предельных случаях.

I. Концентрация металла в амальгаме мала по сравнению с концентрацией кислорода в растворе; следовательно,

$$|(I_d)_{Me}| \ll |(I_d)_{O_2}| \quad \text{и} \quad |I_s| \ll |(I_d)_{O_2}|.$$

В этом случае член $\ln\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} - 1\right]$ в уравнении (3) очень велик, а это означает, что $\ln\left[\frac{(I_d)_{Me}}{I_s} - 1\right]$ — большая отрицательная величина, и следовательно,

$$\frac{(I_d)_{Me}}{I_s} \to 1. \tag{4}$$

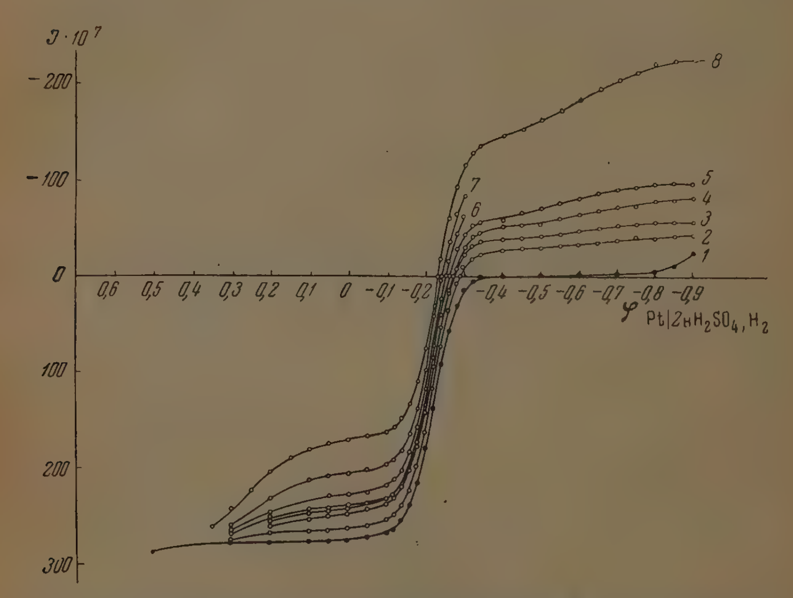


Рис. 5. ○ — поляризационные кривые концентрированной амальгамы таллия в 2 N H_2SO_4, содержащей разные концентрации кислорода; ● — поляризационная кривая анодного растворения концентрированной амальгамы таллия в 2 N H_2SO_4

Применительно к рассматриваемому случаю уравнение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\varphi_s = \varphi^{O_2}_{1/2} + \frac{RT}{\alpha_{O_2}F} \ln [I_d]_{O_2} - \frac{RT}{\alpha_{O_2}F} \ln I_s. \tag{5}$$

Из уравнения (5) следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе в 10 раз стационарный потенциал амальгамы должен сдвинуться на $b = \frac{RT}{\alpha_{O_2}F} \ln 10\,V$ в положительную сторону. При этом валентность растворяющегося металла не играет роли.

Величина b была определена нами ранее из поляризационных кривых восстановления кислорода в перекись водорода на капельном ртутном электроде в $2N$ H_2SO_4 и оказалась равной 0,132 V.

Смещение стационарного потенциала в положительную сторону должно было бы приводить к увеличению I_s, однако возрастание последнего, как следует из уравнения (4), ограничено предельным током растворяющегося металла.

2. Концентрация кислорода в растворе мала по сравнению с концентрацией металла в амальгаме; следовательно,

$$|(I_d)_{O_2}| \ll |(I_d)_{Me}| \quad \text{и} \quad |I_s| \ll |(I_d)_{Me}|.$$

В этом случае член $\ln\left[\frac{(I_d)_{Me}}{I_s} - 1\right]$ в уравнении (3) оказывается большой положительной величиной, а это означает, что $\ln\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} - 1\right]$ — большая отрицательная величина и, следовательно,

$$\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} \to 1.$$

Уравнение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln(I_d)_{Me} + \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln I_s. \qquad (6)$$

Как упоминалось выше, в пределе $|I_s| = |(I_d)_{O_2}|$ и

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln(I_d)_{Me} + \frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln(I_d)_{O_2}.$$

Уравнение (6) устанавливает связь между стационарным потенциалом амальгамы и концентрацией кислорода в растворе. Из него следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе в 10 раз стационарный потенциал амальгамы сдвигается в положительную сторону на $\frac{RT}{\alpha_{Me}F}\ln 10$ вольт, а ток саморастворения, равный предельному току восстановления кислорода, соответственно возрастает.

Нами была изучена зависимость стационарного потенциала амальгам олова и таллия и скорости их саморастворения от концентрации кислорода в растворе в условиях, приближающихся к двум вышеразобранным предельным случаям. На рис. 2 и 3 приведены результаты измерений, проведенных на разбавленных амальгамах олова и таллия. Через кружки проведены поляризационные кривые, снятые в растворах разной концентрации кислорода. Поляризационные кривые анодного растворения соответствующих амальгам при отсутствии кислорода проведены на тех же графиках через заштрихованные кружки. В верхней части рис. 2 отдельно приведена поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы олова, так как в масштабе основного графика ее нельзя изобразить из-за слишком маленькой концентрации олова в амальгаме.

Ток I, измеренный в атмосфере кислорода, складывался из тока растворения металла амальгамы I_{Me}, тока восстановления кислорода I_{O_2} и тока заряжения $I_з$:

$$I = I_{Me} + I_{O_2} + I_з,$$

при этом I_{O_2} мы считали отрицательным, а I_{Me} — положительным. Так как в условиях наших опытов ток заряжения был мал по сравнению с I_{Me} и I_{O_2}, то мы принимали, что

$$I = I_{Me} + I_{O_2}.$$

Как упоминалось выше, при стационарном потенциале φ_s, $I_{O_2} = -I_{Me}$ и точка пересечения поляризационной кривой, снятой в атмосфере кислорода, с осью абсцисс дает нам значение φ_s в соответствующем растворе. Ток I_{Me} на анодной поляризационной кривой, соответствующий φ_s, есть ток самрастворения амальгамы I_s.

Значения тока саморастворения амальгамы таллия и стационарного потенциала амальгам олова и таллия при различных концентрациях кислорода в растворе, характеризующихся величиной $(I_d)_{O_2}$, приведены на рис. 6, 7.

Как видно из приведенных данных, в первом случае, когда $|(I_d)_{Me}| \ll \ll |(I_d)_{O_2}|$, при возрастании концентрации кислорода в растворе в 10 раз

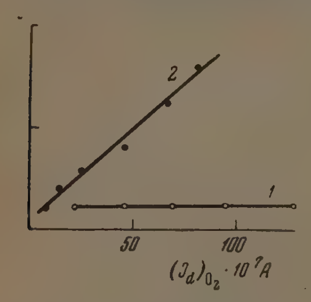


Рис. 6. Ток саморастворения амальгамы таллия I_s при различных концентрациях кислорода в растворе, характеризующихся величиной $(I_d)_{O_2}$: 1 — в условиях, когда $(I_d)_{Me} \ll (I_d)_{O_2}$; 2 — в условиях, когда $(I_d)_{Me} \gg (I_d)_{O_2}$

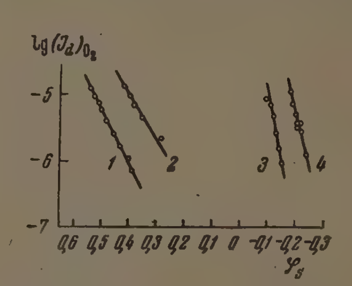


Рис. 7. Зависимость стационарного потенциала амальгамы φ_s от концентрации кислорода в растворе, характеризующейся величиной $(I_d)_{O_2}$: 1 — амальгамы олова и 2 — амальгамы таллия, в условиях, когда $(I_d)_{Me} \ll (I_p)_{O_2}$; 3 — амальгамы олова и 4 — амальгамы таллия, в условиях, когда $(I_d)_{Me} \gg (I_d)_{O_2}$

стационарный потенциал амальгамы олова сдвигается на 0,125 V, а амальгамы таллия на 0,140 V в положительную сторону, в то время как определенное теоретически значение $b = 0{,}132$. При этом ток саморастворения остается постоянным.

В условиях, когда $|(I_d)_{O_2}| \ll |(I_d)_{Me}|$ при возрастании концентрации кислорода в 10 раз стационарный потенциал амальгамы олова сдвигается в положительную сторону на 0,040 V, а амальгамы таллия на 0,060 V. Теоретические значения соответственно равны 0,029 и 0,058V, считая для олова $\alpha = 2$, так как при высокой концентрации олова в амальгаме стационарный потенциал последней находится в области потенциалов, соответствующей переходу $Sn \rightarrow Sn^{++}$, и $\alpha = 1$ для таллия. При этом мы принимали, что растворение металла амальгамы происходит обратимо, что является приближением в случае растворения амальгамы олова в 2N H_2SO_4. Полученное совпадение теории с опытом можно считать удовлетворительным.

Сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону с увеличением концентрации кислорода в растворе в рассматриваемом случае сопровождается возрастанием тока саморастворения амальгамы.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Выводы

Изучена зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгамы олова и таллия от концентрации кислорода в раство-

рс. Показано, что в условиях, когда металла в амальгаме меньше, чем кислорода в растворе, стационарный потенциал амальгамы определяется кинетикой восстановления O_2 в H_2O_2, а скорость саморастворения — скоростью диффузии металла в амальгаме к поверхности электрода, т. е. концентрацией амальгамы.

Если металла в амальгаме больше, чем кислорода в растворе, то стационарный потенциал определяется концентрацией ионов растворяющегося металла у поверхности электрода, и, следовательно, зависит от скорости диффузии их в глубь раствора, а скорость саморастворения амальгамы определяется скоростью диффузии растворенного кислорода к поверхности электрода.

Совпадение определенных на опыте электрохимических величин с вычисленными теоретически подтверждает электрохимический механизм растворения амальгам в атмосфере кислорода.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 25, 459, 1951.
2. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
Н. Н. Мейман, Журн. физ. химии, 22, 1455, 1948.
3. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 26, 659, 1952.
4. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М—Л., 1948.

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ СТИРОЛА НА «СТАЦИОНАРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ»

Е. А. Столяров и О. М. Тодес

«Стационарный» или неподвижный катализатор обычно применяется для парофазного гидрирования, однако в литературе описано несколько случаев применения такого катализатора (в виде кусков) для гидрирования в жидкой фазе в аппарате типа скрубберной колонки. Поэтому нам представляется интересным сделать попытку изучения кинетики гидрирования на «стационарном» катализаторе в жидкой фазе.

Мы исследовали реакцию гидрирования стирола, так как кинетика реакции гидрирования его на порошкообразном катализаторе хорошо изучена [1—5], что дает возможность сравнить два этих метода проведения гидрирования в жидкой фазе.

А. А. Баг, Д. Волокитин и Т. П. Егупов предложили для гидрирования жиров [6] кусковой сплавной катализатор (27% Ni и 73% Al). На таком же катализаторе они проводили и другие реакции гидрирования [7, 8]. Кроме никелевого сплавного катализатора, они применяли также медный сплавной кусковой катализатор.

Б. Н. Рутовский с сотрудниками [9] гидрировали пулегон на никелевом сплавном кусковом катализаторе.

Гидрирование на стационарном катализаторе в жидкой фазе производилось не только в лаборатории, но и в более крупных масштабах [10, 11, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для гидрирования стирола на стационарном катализаторе был взят сплавной никелевый катализатор (Ni 50%, Al 50%).

Стирол брали в виде раствора в бензоле с концентрацией 2 и 1 объемных процента стирола. Такие же растворы стирола применялись нами в работе по гидрированию стирола на порошкообразном сплавном никелевом катализаторе [12]. Аппарат для гидрирования представлял собой стеклянную колонку высотой 18 см и диаметром 2 см. Величина кусков катализатора $d = 0{,}7$ см. Геометрическая поверхность катализатора равна 400 см².

Гидрирование стирола производилось следующим образом. В верхнюю часть колонки, представлявшую собой капельную воронку, заливался раствор стирола в бензоле. Соответствующим приоткрыванием крана воронки создавалась требуемая скорость орошения. Раствор стекал по кусковому катализатору в атмосфере водорода, водород поглощался, и происходило гидрирование. Внизу колонки находился сборник для прогидрированного раствора. Процент гидрирования определялся по остатку непрореагировавшего стирола путем титрования раствором перманганата в присутствии серной кислоты. Определение процента гидрирования по расходу водорода не могло производиться с достаточной точностью, так как сам катализатор во время опытов поглощал некоторое количество водорода.

Колонка была снабжена нагревателем из нихромовой проволоки, что давало возможность проводить опыты при температуре выше комнатной. Температура определялась термопарой, помещенной внутри колонки.

Были проведены серии опытов с целью выяснения зависимости процента гидрирования от следующих факторов: скорости орошения, высоты столба катализатора, температуры, концентрации стирола в растворе, а также от давления водорода.

Зависимость процента гидрирования стирола от скорости орошения

На рис. 1 представлены опыты по гидрированию стирола в бензоле при различной скорости орошения при 20° и 60°.

С увеличением скорости орошения процент гидрирования сначала остается неизменным, равным 100 (при не очень больших скоростях орошения порядка 0,35 см³/мин.), затем уменьшается по кривой гиперболи-

ческого характера, что приводит сначала к относительно резкому падению процента гидрирования с дальнейшим увеличением скорости орошения, а потом к сравнительно медленному. По проценту гидрирования можно рассчитать расход водорода, т. е. количество гидрированного стирола. На рис. 2 представлены эти же опыты в виде зависимости расхода водорода в минуту от скорости орошения.

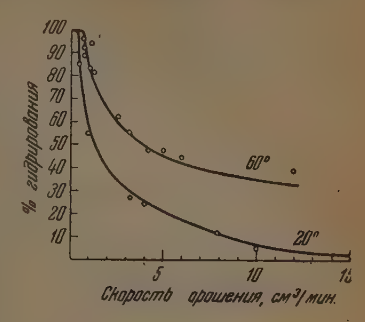


Рис. 1

Зависимость расхода водорода в единицу времени от скорости орошения вначале имеет линейный характер (при тех же скоростях орошения, при которых процент гидрирования составляет 100), затем расход водорода возрастает до некоторого максимума, а потом падает. Количество стирола, реагирующего в единицу времени, зависит в наших условиях от ряда факторов. Прежде всего от скорости химической реакции при данной температуре, от скорости диффузии водорода через пленку текущего раствора, далее от смоченности поверхности катализатора, от величины адсорбции стирола на поверхности катализатора, от скорости адсорбции и десорбции молекул стирола, а также от линейной скорости движения пленки жидкости.

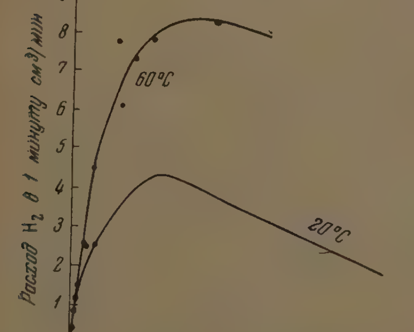


Рис. 2

Суммарный результат взаимодействия всех этих факторов выражается определенной величиной процента гидрирования, т. е. кривыми на рис. 1 и 2.

При очень малых скоростях орошения, когда толщина пленки жидкости очень мала и диффузия водорода не может тормозить скорость реакции, общее количество реагирующего вещества в единицу времени будет зависеть от смоченной доли всей поверхности катализатора и от линейной скорости движения жидкости по поверхности катализатора. Линейная скорость движения жидкости при малых скоростях орошения меняется с увеличением скорости орошения очень быстро (от нуля до некоторой максимальной величины), с увеличением скорости орошения растет смоченная доля поверхности катализатора. До тех пор пока линейная скорость жидкости не будет ниже некоторой величины, при которой все молекулы стирола за время движения пленки жидкости по поверхности катализатора еще успевают прореагировать, мы будем иметь 100-процентное гидрирование и линейную зависимость количества расходуемого водорода от скорости орошения.

При дальнейшем увеличении скорости орошения, вследствие уменьшения времени контакта жидкости с катализатором за счет увеличения линейной скорости пленки жидкости, процент гидрирования будет быстро падать. Как только линейная скорость достигнет максимального значения (при какой-то определенной скорости орошения), дальнейшее увеличение скорости орошения приведет уже к относительно медленному падению процента гидрирования, и последний будет зависеть, главным образом, от соотношения смоченной доли поверхности катализатора и толщины пленки жидкости. Взаимодействие этих двух факторов приводит к медлен-

ному падению процента гидрирования на рис. 1 при дальнейшем увеличении скорости орошения, а также к достижению максимума в расходе водорода в 1 мин.

Таким образом, получается, что при малых скоростях орошения каждая единица смоченной доли поверхности катализатора работает наиболее интенсивно, но сама смоченная поверхность мала, и, следовательно, работает не вся поверхность катализатора. При увеличении скорости орошения интенсивность работы единицы смоченной доли поверхности будет падать, но зато будет работать бóльшая часть поверхности катализатора.

Зивисимость процента гидрирования от высоты колонки

При уменьшении столба катализатора вдвое гидрирование стирола в бензоле происходит так же, как и в колонке с большей высотой столба катализатора. Получаются кривые, аналогичные рис. 1 и 2, с той лишь разницей, что участок 100-процентного гидрирования и линейной зависимости расхода водорода в единицу времени для меньшей высоты колонки лежит при скорости орошения, примерно в два раза меньшей, чем на рис. 1 и 2. Это указывает на независимость скорости реакции гидрирования стирола от концентрации стирола (которая падает по высоте колонки в результате гидрирования стирола) и, следовательно, на нулевой порядок реакции гидрирования стирола на кусковом катализаторе (так же как и на дисперсном).

Зависимость процента гидрирования от температуры

На рис. 1 и 2 показано также влияние температуры на ход процесса гидрирования стирола. На этих рисунках нанесены кривые для 20° и 60°.

Влияние температуры в наших условиях проведения опытов сложно. Повышение температуры увеличивает скорость химической реакции, увеличивает скорость диффузии водорода через пленку жидкости, уменьшает вязкость жидкости и тем самым делает пленку более тонкой — все это способствует увеличению суммарной скорости реакции.

С другой стороны, повышение температуры, уменьшая вязкость жидкости, увеличивает линейную скорость потока; следовательно, уменьшает время пребывания молекулы на поверхности катализатора, уменьшает абсолютную величину адсорбции стирола — все это уменьшает суммарную скорость реакции. Фактическая скорость реакции при повышенной температуре есть результат взаимодействия всех указанных факторов.

Практически получается, что при увеличении температуры от 20 до 60° суммарная скорость реакции возрастает в 2—3 раза.

Следует заметить, что если для гидрирования на порошкообразном катализаторе повышение температуры способствует переводу (при прочих равных условиях) процесса из кинетической области в диффузионную за счет увеличения скорости самой химической реакции, то для жидкофазного процесса на кусковом катализаторе мы уже не можем говорить об этом с такой определенностью, так как повышение температуры одновременно уменьшает толщину пленки и сильно увеличивает количество диффундирующего водорода.

Зависимость скорости гидрирования от концентрации стирола

Опыты, проведенные с меньшей концентрацией стирола (а именно, составляющей 1 объемный процент), дали кривые такого же характера, как и для большей концентрации, с той лишь разницей, что участок 100-процентного гидрирования и линейной зависимости расхода водорода

от скорости орошения для концентрации стирола в 1% лежит при примерно в два раза большей скорости орошения, чем для концентрации стирола в 2%.

Это подтверждает полученный уже ранее вывод о независимости скорости процесса от концентрации стирола и о том, что порядок реакции — нулевой. Опыты показали, что если в условиях получения малого процента гидрирования одну и ту же порцию раствора пропускать через колонку n раз, то в результате процент гидрирования получим в n раз больший.

Роль давления

В нашей работе по кинетике гидрирования стирола на порошкообразном катализаторе [12] было показано, что скорость реакции (выраженная в количестве реагирующего вещества в минуту) прямо пропорциональна давлению водорода при P_{H_2} до 1 атм. Это указывает на зависимость суммарной скорости реакции от концентрации водорода в растворе (первый порядок скорости реакции по водороду). Ряд опытов, поставленных для выяснения роли повышенного давления для гидрирования стирола в стальной колонке, показал своеобразную особенность во влиянии повышения давления на суммарную скорость жидкофазного каталитического процесса. Оказалось, что увеличение скорости реакции при повышении давления идет до некоторого предела, при достижении этого предела дальнейшее увеличение давления, в условиях проведения опытов, не увеличивает скорости реакции.

Фактически оказалось, что при 2—3 атм. достигается предел зависимости скорости реакции от давления; скорость реакции при этом в 2—3 раза больше скорости при 1 атм. Это указывает на то, что в данном случае роль давления сводится всего лишь к увеличению концентрации водорода в растворе и доведению ее до такой величины, при которой суммарная скорость реакции перестает зависеть от концентрации водорода и порядок реакции по водороду переходит от первого к нулевому. К такому же выводу относительно роли давления для скорости гидрирования ароматических углеводородов на порошкообразном катализаторе (но в известных пределах температуры) приходят А. В. Лозовой и М. К. Дьякова [13]. Такое наблюдение является основательным доводом в пользу существующего предположения о механизме реакции гидрирования стирола, как происходящей на поверхности катализатора между адсорбированными молекулами стирола и водорода.

Регенерация катализатора

Регенерация кускового сплавного никельалюминиевого катализатора может быть осуществлена двумя различными способами. Во-первых, повторным выщелачиванием (которое можно повторять достаточно большое число раз). Во-вторых, если падение активности катализатора происходит, главным образом, за счет адсорбции кислорода (с образованием окислов никеля), то регенерация может быть осуществлена (по опытам, проведенным нами) более простым способом, а именно — путем нагревания катализатора в самой же колонке до 300° в токе водорода. При этой температуре регенерация происходит очень хорошо.

Зависимость толщины пленки жидкости от скорости орошения

Величина толщины пленки и изменение ее с изменением скорости орошения — один из важнейших факторов, характеризующих процесс гидрирования в жидкой фазе на кусковом катализаторе. Поскольку непосредственное измерение толщины пленки затруднительно, то рассчитаем

толщину пленки по уравнению, предложенному для этой цели Н. М. Жаворонковым [14]:

$$y_0 = 1{,}817 \sqrt[3]{\frac{Q\eta}{\sin\alpha\, 2g\gamma S_m}}, \quad (1)$$

где y_0 — толщина пленки (в сантиметрах), Q — скорость орошения (в г/сек), g — ускорение силы тяжести (981 см/сек².); γ — плотность (в г/см³); S_m — смоченный периметр (в сантиметрах); α — угол наклона плоскости, по которой течет жидкость; принимаем среднее значение $\alpha = 45°$ и $\sin\alpha = 0{,}7071$; η — вязкость в пуазах (г/см-сек).

По этой формуле произведен подсчет y_0 для различных скоростей орошения. Результаты расчета представлены на рис. 3.

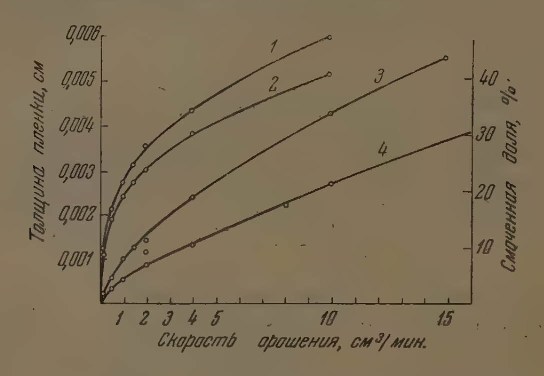


Рис. 3 Кривые *1* и *2* — толщина пленки при 20° и 60°С; Кривые *3* и *4* — смоченная доля при 20° и 60°С.

Рис. 3 показывает, что сначала y_0 меняется быстро с изменением скорости орошения, а затем более медленно и почти линейно. На основании данных для толщины пленки по методу Н. М. Жаворонкова [14] можно получить представление о величине смоченной доли поверхности в зависимости от скорости орошения.

Такие данные тоже были вычислены нами и представлены на рис. 3. Несмотря на известную приближенность их, во-первых, из-за приближенности расчета, а во-вторых, потому, что у нас соотношение размеров кусков и площади сечения колонки несколько другое, чем это было у Н. М. Жаворонкова, они все же хорошо иллюстрируют главнейший фактор в гидродинамике скрубберного процесса — зависимость смоченности насадки от скорости орошения — и могут служить для ориентировки в выборе оптимальных условий работы колонки. Эти данные указывают, при каких скоростях орошения достигается полная смачиваемость насадки. Так, мы имеем, что при 20° полная смачиваемость достигается примерно при скорости орошения ~50 см³/мин (для данных размеров колонки). При повышении температуры вязкость раствора уменьшается, толщина пленки уменьшается, линейная скорость потока увеличивается, что в результате дает меньшую смоченность при той же скорости орошения.

Диффузия водорода через пленку жидкости

С теоретической стороны гидрирования в колонке интересно тем, что при малых скоростях орошения и, следовательно, при малых толщинах стекающей пленки жидкости можно предполагать, что процесс пойдет

в кинетической области, и тем самым будет полностью использована активность катализатора, что почти невозможно при работе на порошкообразных катализаторах в аппаратах с мешалками.

Для этого скорость диффузии водорода через пленку жидкости должна быть все время такова, чтобы доставлять необходимое количество водорода для реакции. Если хотя бы приближенно подсчитать, сколько водорода может диффундировать в зависимости от толщины пленки (т. е. скорости орошения), и сравнить с количеством водорода, идущим на рекацию, то можно определить, какая область кинетики будет наблюдаться при различных условиях орошения.

Количество водорода, которое может быть доставлено посредством диффузии, находим по закону Фика. Принимаем при 20° коэффициент диффузии H_2 в бензоле равным 0,000141 см²/сек. [15, 16], а концентрацию водорода 0,063 см³/см³ [17].

Количество водорода, который может быть доставлен диффузией, находим с учетом смоченной доли поверхности. Полученные результаты изображены графически на рис. 4.

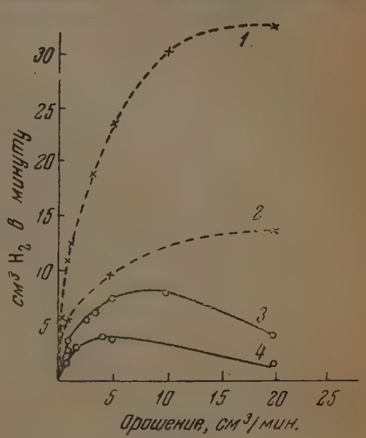


Рис. 4 Кривые *1* и *2* — диффузия водорода при 60° и 20°С; кривые *3* и *4* — расход водорода при 60° и 20°С.

Несмотря на приближенный характер наших подсчетов, получается вполне определенный вывод, что при всех условиях орошения и при разных температурах диффузия не лимитирует скорости процесса даже тогда, когда при более или менее большой скорости орошения толщина пленки жидкости возрастает.

Если же, несмотря на это, количество реагирующего водорода падает, то это, очевидно, происходит за счет очень большого увеличения линейной скорости потока, что приводит к тому, что относительное время пребывания молекул стирола на поверхности катализатора сильно уменьшается, и реагирует все меньшее относительное количество стирола, по сравнению с протекающим через колонку, а также происходит проскок жидкости и уменьшение эффективной поверхности катализатора.

Для 60° считаем, по аналогии с другими жидкостями, что коэффициент диффузии увеличивается вдвое, концентрация H_2 будет 0,1 см³/см³, и таким образом рассчитываем соответствующие данные для 60°.

Вывод получается тот же, что и для 20°, т. е. что диффузия не лимитирует общей скорости процесса.

Линейная скорость потока

Линейная скорость потока жидкости в колонке имеет очень большое значение для суммарной скорости реакции, так как от нее зависит относительное время пребывания гидрируемых молекул на поверхности катализатора.

Непосредственно измерить линейную скорость потока трудно, однако совершенно очевидно, что в зависимости от скорости орошения линейная скорость может меняться от нуля до некоторой максимальной величины. Максимальное значение линейной скорости (при свободном течении жидкости) зависит от ускорения силы тяжести, от трения между жидкостью и поверхностью катализатора и от средней длины пути, проходимого жидкостью (этот путь всегда больше высоты колонки). Поэтому

линейная скорость потока внизу колонки будет всегда меньше скорости свободного падения.

Ориентировочно можно положить, что в наших условиях максимальная линейная скорость может быть порядка 100—140 см/сек, а среднее время движения (при этой скорости) около 0, 5 сек.

С увеличением температуры линейная скорость должна возрастать примерно прямо пропорционально уменьшению вязкости жидкости.

По нашим опытам, а именно по графикам зависимости процента гидрирования от скорости орошения, можно судить о том, при какой скорости орошения достигается максимальная линейная скорость.

Если процент гидрирования составляет 100, значит, линейная скорость такова, что за время движения пленки жидкости все молекулы стирола успевают прогидрировать. Но так как линейная скорость быстро увеличивается с увеличением скорости орошения, то за участком 100-процентного гидрирования следует участок резкого падения процента гидрирования с дальнйшим ростом скорости орошения.

Однако линейная скорость не может возрастать беспредельно и при какой-то скорости орошения достигает своего максимального значения. Тогда время пребывания молекул стирола на поверхности катализатора становится более или менее постоянным; именно поэтому при дальнейшем увеличении скорости орошения процент гидрирования падает (в зависимости от соотношения смоченной доли поверхности катализатора и толщины пленки) сравнительно медленнее. Следовательно, когда на графике процент гидрирования в зависимости от скорости орошения начинает меняться сравнительно медленно, это означает, что максимальная линейная скорость достигнута.

Для 20° это происходит примерно при скорости орошения ~ 4 см^3/мин, для 60° — примерно при ~ 2 см^3/мин. Следовательно, максимальная линейная скорость достигается уже при сравнительно малых скоростях орошения.

Второй важный вывод: линейная скорость потока является одним из существенных факторов, определяющих суммарную скорость реакции гидрирования стирола, фактором более важным, чем диффузия водорода.

Таким образом, можно говорить о трех областях зависимости суммарной скорости гидрирования стирола на стационарном катализаторе от скорости орошения:

1) суммарная скорость процесса, выраженная в процентах гидрирования, не зависит от скорости орошения благодаря большому времени контакта;

2) процент гидрирования сильно зависит от скорости орошения благодаря изменению линейной скорости потока и уменьшению времени контакта;

3) процент гидрирования, достигнув некоторой величины, в дальнейшем меняется сравнительно постепенно в зависимости от скорости орошения, так как время контакта становится более или менее постоянным.

Кинетика гидрирования в колонке

Выше было показано, что диффузия H_2, как таковая, не влияет существенным образом на суммарную скорость процесса гидрирования стирола в колонке. Но можно ли отсюда сделать вывод о том, что суммарная скорость реакции и есть истинная химическая скорость реакции при данной температуре? Скорее всего, нет. Мы не знаем, каково время, потребное на процесс адсорбции, десорбции и самой реакции, поэтому, несмотря на отсутствие влияния диффузии, говорить прямо о том, что процесс идет в кинетической области,— нельзя. Решить это можно только при дальнейшем изучении кинетики гидрирования на кусковом катализаторе.

Попытаемся подойти к разрешению этого вопроса, определяя условное время реакции на поверхности кускового катализатора.

Можно написать

$$k = \varepsilon \cdot S_m \frac{1}{\tau}, \qquad (2)$$

где ε — адсорбируемое количество стирола на 1 см² (выраженное в эквивалентном количестве H_2); S_m— смоченная доля поверхности катализатора; τ — время, потребное для реакции того количества стирола, которое адсорбировано на 1 см² поверхности; k — константа скорости реакции, выраженная в количестве водорода, расходуемого в единицу времени.

В предыдущей нашей работе [12] было показано, что на никельалюминиевом выщелоченном катализаторе на поверхности 1 г порошкообразного катализатора (поверхность 1 г = 32,4 м²) при 20° адсорбируется в среднем 0,121 г стирола из раствора его в бензоле.

Если выражать адсорбцию стирола на 1 см² в эквивалентном количестве водорода, получим величину 0,0000808 см³ H_2. Величины k, ε и S_2 нам известны, отсюда можно найти τ для различных скоростей орошения. Найдем эти величины и составим табл. 1 условного времени реакции в зависимости от скорости орошения.

Таблица 1

Условное время реакции

t °C	Скорость орошения см³/мин.	Суммарная скорость реакции $k_s = \frac{см^3 H_2}{мин.}$	Скорость реакции $k = \frac{см^3 H_2}{мин. см^2}$	Смоченная доля поверхности катализатора	% гидрирования	Условное время реакции, τ, мин.	Произведение $k_s \cdot 1/S_m$
20°	0,05	0,25	0,00063	0,01	100	$1,27 \cdot 10^{-3}$	25
	0,1	0,5	0,0012	0,02	100	$1,33 \cdot 10^{-3}$	25
	0,15	0,7	0,00175	0,025	100	$1,15 \cdot 10^{-3}$	28
	0,2	0,9	0,00225	0,03	100	$1,06 \cdot 10^{-3}$	29,7
	0,3	1,25	0,00301	0,035	100	$0,9 \cdot 10^{-3}$	35
	0,35	1,35	0,00304	0,04	100	$1,05 \cdot 10^{-3}$	33,7
	0,5	1,65	0,00405	0,05	85	$0,99 \cdot 10^{-3}$	32,4
	1	2,2	0,0055	0,08	55	$1,17 \cdot 10^{-3}$	27,5
	2	3,0	0,0075	0,12	40	$1,28 \cdot 10^{-3}$	24
	3	3,5	0,0088	0,16	31	$1,36 \cdot 10^{-3}$	21
	4	4,0	0,01	0,19	24	$1,50 \cdot 10^{-3}$	20
	5	4,3	0,0108	0,220	22	$1,63 \cdot 10^{-3}$	19,4
	10	3,3	0,00825	0,335	5	$3,24 \cdot 10^{-3}$	10
	15	2,2	0,0055	0,44	—	$6,40 \cdot 10^{-3}$	5
	20	1,0	0,0025	0,55	2	17,6	2
	30	—	—	0,77	—	—	—

Найденное здесь время реакции не является истинным суммарным временем реакции, так как оно рассчитано из геометрической поверхности катализатора, фактически же мы имеем дело с эффективной поповерхностью катализатора, которая больше геометрической (поры, трещины и т. п.). Однако найденное нами τ в какой-то степени характеризует процесс на поверхности катализатора. Действительно, в некотором интервале скоростей орошения мы получаем одно и то же значение τ порядка примерно $1 \cdot 10^{-3}$ мин. Это наблюдается как раз при таких скоростях орошения, при которых имеем 100-процентное гидрирование, т. е. при таких линейных скоростях потока, когда время движения молекулы по катализатору больше суммарного времени реакции.

Очевидно, при таких скоростях орошения увеличение скорости орошения приводит к прямо пропорциональному увеличению S_m, не увеличивая толщины пленки, поэтому механизм суммарного процесса единообразен, что и выражается постоянством τ, а также постоянством произведения $k_s' \cdot 1/S_m$. Это следует признать доказательством того, что диффузия водорода в этих условиях не определяет скорость процесса.

Следовательно, мы приходим к выводу, что в нашем процессе для малых скоростей орошения суммарная скорость гидрирования зависит от скоростей адсорбции и реакции стирола. Таким образом, все-таки следует признать, что при малых скоростях орошения характер кинетики остается не вполне выясненным. С увеличением скорости орошения τ растет; можно предположить, что этот рост обусловлен, главным образом, не увеличением толщины пленки, а либо, с одной стороны, уменьшением эффективной поверхности катализатора, либо, с другой стороны, возможным проскоком орошающей жидкости.

ВЫВОДЫ

Изучение кинетики гидрирования стирола на стационарном катализаторе в жидкой фазе показывает, что гидрирование на стационарном катализаторе является более сложным процессом, чем гидрирование на порошкообразном катализаторе.

Диффузия водорода при гидрировании на стационарном катализаторе не является фактором, определяющим суммарную скорость процесса, как это имеет место при гидрировании на порошкообразном катализаторе.

Механизм реакции гидрирования стирола на стационарном катализаторе (порядок реакции, зависимость от адсорбции стирола и водорода, температуры и давления, концентрации) в общем является таким же, как и механизм гидрирования стирола на порошкообразном катализаторе.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
11.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J. B. Senderens, C. R. 132, 1254, 1901.
2. W. Willstädter, V. L. King, Ber., 46, 547, 1913.
3. Ю. С. Залькинд, ЖРФ-ХО, 52, 191, 1920.
4. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. С. Якубович, ЖРФ-ХО, 56, 265, 1925.
5. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, 19, 239, 1945.
6. А. А. Баг, Д. Волокитин и Т. П. Егупов, Маслобойн. жировое дело, № 4, 16, 1933.
7. А. А. Баг, Т. П. Егупов, Усп. химии, 14, 56, 1945.
8. А. А. Баг, Д. Волокитин, Т. П. Егупов, Пром. орг. химии, 2, 141, 1936.
9. Б. Н. Рутовский, Т. А. Колобоцкая, З. А. Ярославцева, Журн. прикл. химии, 9, 684, 1935.
10. Б. Н. Тютюнников, Г. Л. Юхновский и А. Л. Маркман, Технология переработки жиров, Пищепромиздат, 1950, Москва.
11. И. Б. Раппопорт, Искусственное жидкое топливо, ч. I, Гостоптехиздат, 1949, Москва.
12. Е. А. Столяров, О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 26, 80, 1952.
13. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова, Журн. общ. химии, 7, 2964, 1937.
14. Н. М. Жаворонков, Гидравл. основы скрубберных процессов, Изд-во, «Сов. наука», 1944, Москва.
15. В. В. Ипатьев, В. П. Теодорович, М. И. Левина, Нефтяное хозяйство, 25, 34, 1933.
16. В. В. Ипатьев, В. И. Тихомиров, Журн. общ. химии, 1, 736, 1931.
17. A. Seidell, Solubilities of inorganic a. metal-organic compounds, N. Y. 1940, ч. 1, стр. 564.
18. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 1950.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЕЙ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радушкевич и К. В. Чмутов

Своеобразное поведение золей V_2O_5 давно привлекает к себе внимание исследователей. Установлено, что эти золи с течением времени обнаруживают двойное преломление при течении, аномальную вязкость и способность желатинироваться при добавлении электролитов.

Появление указанных свойств принято связывать с изменением формы частиц V_2O_5 в процессе старения золей. Обычно полагают, что при достаточно длительном старении золей частицы V_2O_5 превращаются в палочки и даже длинные нити. Действительно, электронно-микроскопические наблюдения последних лет полностью подтвердили эту точку зрения [1—3].

Однако до сих пор большинство исследователей ограничивалось лишь качественными наблюдениями. Между тем использование электронного микроскопа открывает широкие возможности также для количественного исследования кинетики направленного роста частиц V_2O_5 в процессе старения золей. Это и составит одну из задач настоящей работы.

Одновременно с этим нам представлялось целесообразным провести вискозиметрическое изучение золей V_2O_5 разного возраста. Здесь мы имеем в виду, что обнаружение определенной зависимости вязкости золей от величины палочек V_2O_5 даст возможность оценивать размер частиц в стареющих золях V_2O_5 при помощи несложных вискозиметрических измерений. С другой стороны, полученные экспериментальные данные можно использовать для проверки некоторых теоретических уравнений, выведенных для вязкости коллоидных растворов.

При изучении золей V_2O_5, естественно, встает вопрос о механизме их старения. По этому поводу были высказаны две гипотезы. Одни авторы [3, 4] утверждают, что удлинение частиц V_2O_5, подобно росту игольчатых кристаллов, происходит за счет кристаллизационных процессов. Другие авторы полагают, что основную роль при старении золей V_2O_5 играет ориентированная коагуляция, т. е. сцепление палочек V_2O_5 по концам [1, 2, 5]. Однако вполне уверенное экспериментальное решение вопроса было нами найдено лишь совсем недавно, для чего нам пришлось разработать ряд новых методов исследования с применением электронного микроскопа [6—8].

Приготовление золей V_2O_5 и методика их исследования

Из числа методов, предложенных для получения золей V_2O_5, наиболее простым и удобным является метод пептизации, который к тому же дает быстро стареющие золи. Этим методом мы и воспользовались в нашей работе.

В агатовой ступке смешиваются 3 г NH_4VO_3 с небольшим количеством воды. В полученную кашицу при тщательном растирании постепенно вводится 10%-ная соляная кислота, которая берется в некотором избытке против стехиометрического уравнения:

$$2NH_4VO_3 + 2HCl = V_2O_5 + 2NH_4Cl.$$

Осадок V_2O_5 переносится на беззольный фильтр и промывается водой до тех пор, пока стекающая жидкость не приобретет красную окраску. Тогда осадок V_2O_5 смывается с фильтра в колбу и суспендируется в рассчитанном объеме бидестиллированной воды. Суспензия V_2O_5 быстро переходит в темнокрасный золь, хотя отдельные комочки V_2O_5 продолжают еще пептизироваться в течение 1—2 суток.

Приготовленные указанным способом золи V_2O_5 не подвергались диализу и хранились в колбах с притертыми пробками при комнатной температуре (около 20°).

Концентрация V_2O_5 в золях определялась перманганатометрическим методом [9]. Наибольшая концентрация золей, полученных нами пептизацией осадка, составляла

2,5 г/л V_2O_5. Золи с меньшим содержанием V_2O_5 готовились путем разбавления концентрированных золей.

Препараты для электронно-микроскопических наблюдений обычно готовят нанесением капли сильно разбавленного золя на ацетил- или нитроцеллюлозную пленку объектодержателя. Необходимое разбавление золя находят предварительными опытами. Однако при высыхании золя на подложке происходит агрегирование частиц, что затрудняет наблюдения. Поэтому нами была применена предварительная защита золя очень малыми добавками желатины.

В ряде опытов препараты подтенялись путем нанесения золота или хрома. Электронно-микроскопическое увеличение составляло 8000 : 1. Полученные электронно-микроскопические снимки подвергались дополнительному оптическому увеличению.

Параллельно с этим выполнялись вискозиметрические исследования золей V_2O_5 при помощи капиллярного вискозиметра Уббелоде, подключенного к маностату. Для каждого испытуемого золя определялось время истечения τ при широком варьировании перепада давления P на концах капилляра. По данным этих измерений строились кривые $P\tau(P)$, а также вычислялась относительная вязкость золей η/η_0 для области ламинарного течения, т. е. для области течения, где соблюдается соотношение $P\tau =$ const.

Кинетика процесса старения золей V_2O_5

Как уже отмечалось выше, процесс старения золей V_2O_5 проявляется в изменении ряда их свойств. Непосредственной причиной таких изменений является превращение коллоидных частиц V_2O_5 в палочки, а со временем — в длинные и тонкие нити. Рис. 1—3 дают наглядное представление о ходе этого процесса. В свежеприготовленном золе V_2O_5 частицы имеют форму неправильных комочков. Последние уже через несколько суток превращаются в короткие палочки, которые продолжают удлиняться в течение многих месяцев и, в конце концов, через 2—3 года вырастают в нити длиною, измеряемой микронами. Характерно при этом, что толщина палочек и нитей V_2O_5 практически не меняется.

Количественной характеристикой ориентированного роста частиц V_2O_5 могут служить:

1) кривые распределения частиц V_2O_5 по длине для золей разного возраста;

2) зависимость средней длины $\bar{l}$ частиц V_2O_5 от продолжительности t процесса старения золей.

Очевидно, функцию $\bar{l}(t)$ следует рассматривать как непосредственное выражение кинетики процесса старения золей V_2O_5.

В указанном смысле нами и были исследованы золи V_2O_5 под номерами 3-Б (0,56 г/л V_2O_5), 4-Б (2,5 г/л V_2O_5) и 5-Б (2 г/л V_2O_5).

Кривые распределения строились нами на основании статистической обработки электронно-микроскопических фотографий, которые предварительно были еще увеличены оптическим путем в 2—2,5 раза. Длина палочек V_2O_5 на фотографиях измерялась при помощи специальной масштабной линейки, а длина изогнутых нитей — при помощи курвиметра. Для построения каждой кривой распределения обрабатывалось не менее 200 частиц. Затем измеренные частицы подразделялись на классы с интервалом в длине между соседними классами в 0,2 или в 0,4 μ для достаточно старых золей.

В качестве примера на рис. 4 представлены кривые распределения для золя 4-Б. Здесь по оси абсцисс отложена длина частиц в микронах, а по оси ординат нанесено процентное содержание частиц в соответствующих классах. Аналогичные семейства кривых распределения получены и для остальных золей.

Как видно из рис. 4, молодой 2-суточный золь V_2O_5 содержит очень короткие и приблизительно однородные по длине палочки. Однако со временем максимум кривых распределения сильно понижается и смещается в сторону бóльших размеров. Это значит, что золь при старении становится все более грубым и полидисперсным, причем главным образом за счет постепенного исчезновения высокодисперсной фракции частиц.

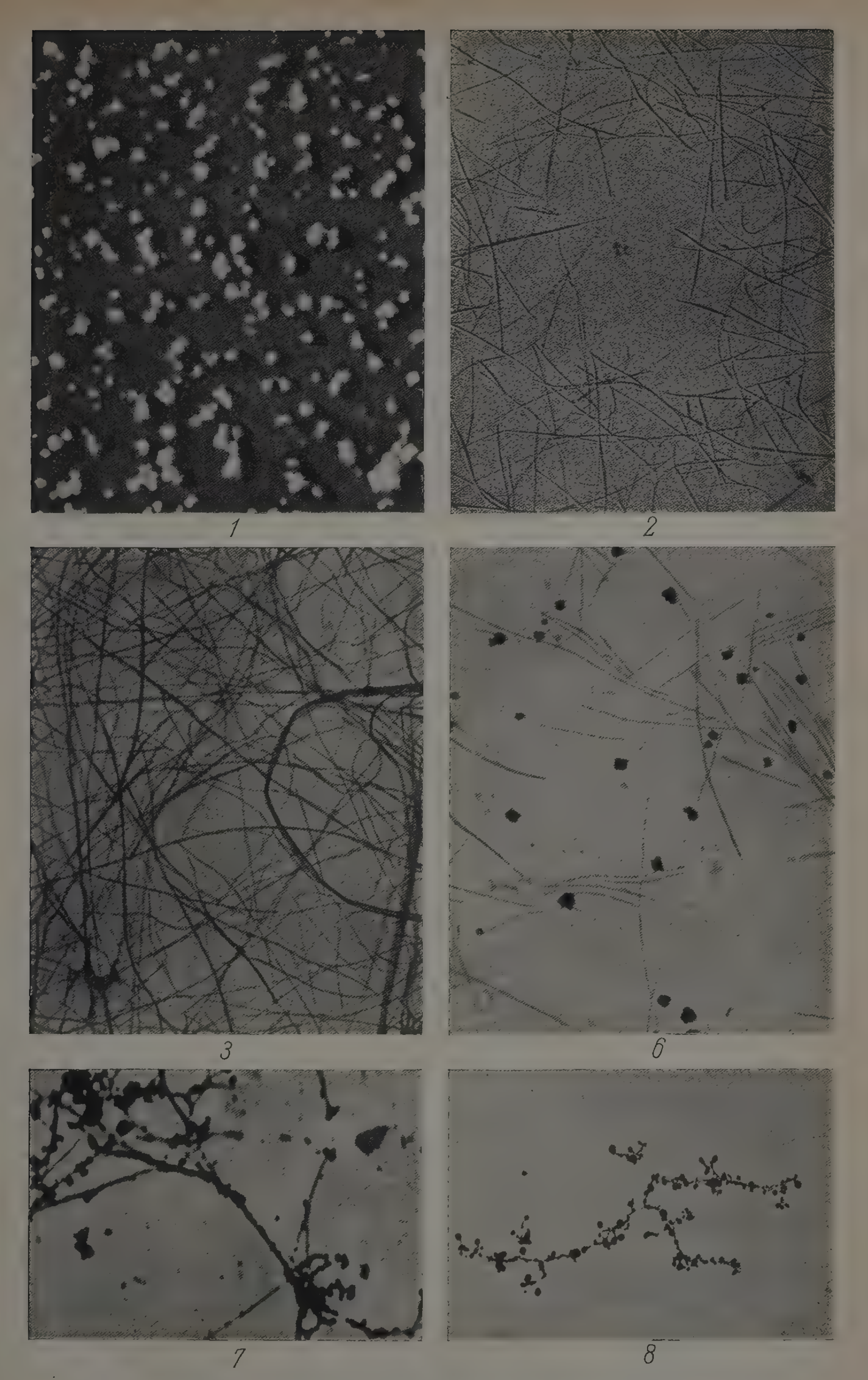


Рис. 1. Свежеприготовленный золь V_2O_5 (× 38000; подтенение золотом)
Рис. 2. Золь V_2O_5 в возрасте 6 месяцев (× 21000)
Рис. 3. Золь V_2O_5 в возрасте 3 лет (× 21000)
Рис.6. Смесь отрицательных золей V_2O_5 и Au (× 21000)
Рис. 7. Смесь золей V_2O_5 (—) и $Fe(OH)_3$ (+) (× 33000)
Рис. 8. Смесь золей V_2O_5 (—) и AgJ (+) (× 21000)

Если среднюю длину $\bar{l}$ частиц V_2O_5, вычисленную обычным способом по кривым распределения, нанести на график в функции от продолжительности t старения золя, то получается кривая параболического вида, обращенная вогнутой стороной к оси времени. Начиная с возраста золя примерно в несколько суток, эта кривая вполне удовлетворительно передается следующим эмпирическим уравнением

$$\bar{l} = \bar{l}_1 t^m, \quad (1)$$

где $\bar{l}$ — средняя длина частиц в микронах через t суток после изготовления золя, $\bar{l}_1$ — некоторая эмпирическая константа, которая численно равна средней длине частиц для $t = 1$ суткам, m — константа, очень близкая к 0,5 для наших золей.

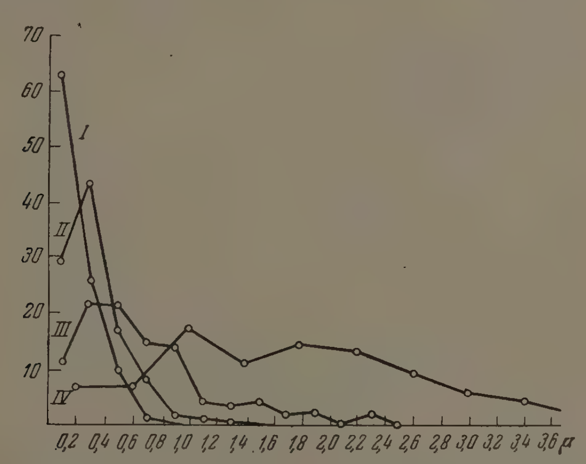


Рис. 4. Кривые распределения палочек V_2O_5 по длине. Золь 4-Б. Возраст золя: *I* — 2 суток; *II* — 5 суток; *III* — 30 суток; *IV* — 150 суток

В логарифмической сетке это уравнение дает прямую линию с угловым коэффициентом m. При продолжении прямой до пересечения с ординатой при $t = 1$ мы получаем отрезок, равный $\bar{l}_1$. Экспериментальные данные для трех исследованных нами золей удовлетворительно ложатся на прямые линии. Значения констант $\bar{l}_1$ и m собраны в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант в уравнениях (1) и (2)

Золь V_2O_5	Уравнение (1)		Уравнение (2)	
	$\bar{l}_1$	m	A	B
3-Б (0,56 г/л)	0,065	0,56	1,00	0,20
5-Б (2 г/л)	0,109	0,53	1,05	0,30
4-Б (2,5 г/л)	0,108	0,53	1,09	0,40

Таким образом, при старении золей V_2O_5 средняя длина частиц монотонно возрастает во времени, причем скорость этого роста постепенно убывает.

Полученные здесь результаты нетрудно объяснить с позиций обеих гипотез, высказанных по поводу механизма старения золей V_2O_5.

По кристаллизационной гипотезе удлинение частиц V_2O_5 обусловлено повышенной растворимостью высокодисперсной фракции, вследствие чего происходит перенос вещества на более грубые частицы. Вероятно, именно с этим связано падение концентрации истинно растворенной V_2O_5 в интермицеллярной среде при старении золя. Ясно, что с этой точки зрения процесс роста частиц V_2O_5 должен со временем затухать.

В случае ориентированной коагуляции скорость процесса старения должна также падать, так как со временем уменьшается концентрация свободных концов палочек и ослабляется интенсивность броуновского движения выросших частиц.

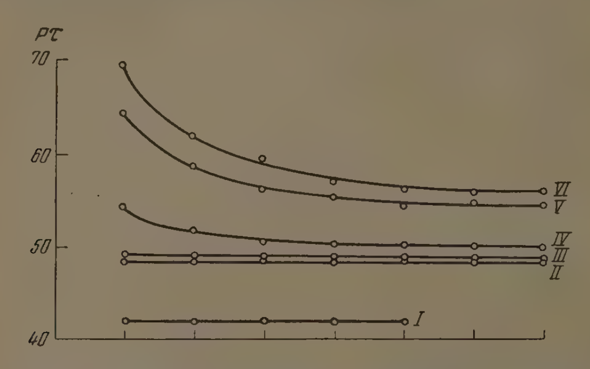


Рис. 5. Кривые $P\tau(P)$ для золя 4-Б. *I* — вода; возраст золя: *II*—2 суток; *III* — 5 суток; *IV* — 30 суток; *V* — 150 суток; *VI* — 300 суток

Однако пока еще нельзя сделать выбора в пользу того или другого механизма.

Дополнительные данные о старении тех же трех золей были нами получены при их вискозиметрическом исследовании. На рис. 5 приведено семейство кривых $P\tau(P)$ для золя 4-Б. Как видно из рис. 5, с увеличением возраста золя кривые смещаются вверх (рост вязкости), и одновременно на кривых появляется участок $P\tau \neq \text{const}$ при малых P (область структурной вязкости). Эти наблюдения находятся в полном соответствии с данными других авторов [10].

Кроме этих качественных результатов был установлен также вид функции $\eta/\eta_0(\bar{l})$. Было замечено, что при условии разрушения межмицеллярных структур и наиболее полной ориентации частиц в потоке относительная вязкость η/η_0 золя V_2O_5 является линейной функцией средней длины $\bar{l}$ частиц:

$$\eta / \eta_0 = A + B\bar{l}, \tag{2}$$

где A и B — эмпирические константы, причем $A \approx 1$; $\bar{l}$ — средняя длина частиц V_2O_5, найденная электронно-микроскопическим путем. Это уравнение удовлетворительно совпадает с опытом. Значения констант A и B приведены в табл. 1.

Целесообразно сопоставить полученный нами результат с теоретической формулой Куна [11], выведенной им для суспензии достаточно длинных и жестких палочек:

$$\eta / \eta_0 = 1 + \frac{\pi}{2}\left(\frac{l}{d}\right)G, \tag{3}$$

где $\frac{l}{d}$ — отношение длины l палочки к ее поперечнику d и G — объем дисперсной фазы в единице объема суспензии.

Для золя V_2O_5 при его старении d и G остаются практически постоянными. Следовательно, применительно к этому случаю формула (3) совпадает с опытом с точностью до коэффициента при l. Сравнение с опытом коэффициента при l в формуле (3) затруднительно, в частности, из-за отсутствия данных о сольватации палочек V_2O_5 в золе.

В заключение отметим, что наличие простой зависимости между η_l/η_0 и $\bar{l}$ делает удобной оценку ориентированного роста частиц в стареющих золях V_2O_5 при помощи сравнительно несложных измерений вязкости.

Старение золей V_2O_5 в особых условиях

Для выяснения механизма ориентированного роста частиц V_2O_5 мы попытались расчленить коагуляционный и кристаллизационный эффекты путем создания особых условий для старения золя.

Исследование было проведено в двух направлениях: 1) подавлялась возможность коагуляции при помощи добавки к золю V_2O_5 гелеобразующих или вязких веществ; 2) усиливалась возможность кристаллизации при помощи «подкормки» золя насыщенным раствором пятиокиси ванадия.

В первом случае составлялись смеси из 10 мл 3-суточного золя 5-Б и 15 мл следующих жидкостей: вода (контрольный золь), 5%-ный подогретый раствор желатины, 1%-ный подогретый раствор агар-агара, вязкий раствор поливинилового спирта, глицерин. Смеси с желатиной и агаром быстро превращались в студни, а смеси с поливиниловым спиртом и глицерином оставались вязкими жидкостями.

Все смеси хранились в течение 30 суток при комнатной температуре, после чего электронно-микроскопическим методом определялся относительный прирост средней длины частиц V_2O_5, т. е. $\Delta\bar{l}/\bar{l}_0$ (где $\bar{l}_0$—начальная длина при составлении смеси). Результаты собраны в табл. 2.

«Подкормка» золей V_2O_5 осуществлялась следующим образом. Коллодионные гильзы, применяемые обычно для диализа, наполнялись золем и погружались в насыщенный раствор V_2O_5. Через известные промежутки времени производился электронно-микроскопический анализ «подкормленного» и контрольного золей. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Старение солей V_2O_5 в особых условиях

Условия старения	Продолжительность старения в сутках	$\frac{\Delta\bar{l}}{\bar{l}_0}$ в %
Контрольный золь	30	346
Золь V_2O_5 + желатина	30	50
Золь V_2O_5 + агар	30	0
Золь V_2O_5 + поливиниловый спирт	30	25
Золь V_2O_5 + глицерин	30	50
Контрольный золь 5-Б	30	166
Золь 5-Б с «подкормкой»	27	433
Контрольный золь 4-Б	27	230
Золь 4-Б с «подкормкой»	4	200

Данные табл. 2 показывают, что ориентированный рост частиц V_2O_5 резко подавляется добавками гелеобразующих или вязких веществ.

Казалось бы, что полученный результат является доказательством в пользу коагуляционного механизма старения золей V_2O_5. Однако к этому выводу надо отнестись с большой осторожностью: в вязкой среде может подавляться не только коагуляция, но и кристаллизационный процесс, так как уменьшается скорость диффузии и возможно к тому же связывание молекулярной V_2O_5 посторонними веществами (например, желатиной).

Напротив, опыты по «подкормке» позволяют сделать совершенно однозначное заключение. В самом деле, из табл. 2 видно, что рост частиц V_2O_5 при «подкормке» сильно ускоряется. Этот эффект, несомненно, является следствием усиления кристаллизационных процессов за счет непрерывного поступления в интермицеллярную среду золя молекулярной пятиокиси ванадия из внешнего насыщенного раствора.

Таким образом, в дальнейших опытах нам предстояло: 1) найти однозначное доказательство возможности ориентированной коагуляции; 2) оценить роль кристаллизационных процессов при старении золя в нормальных условиях, т. е. без «подкормки».

Эти задачи были решены путем применения новых методов изучения золей при помощи электронного микроскопа, разработанных нами специально для этой цели, но могущих служить для исследования и других объектов.

Оценка электрической неоднородности поверхности частиц V_2O_5 методом «прощупывания»

Под ориентированной коагуляцией понимают соединение палочек V_2O_5 концами. Очевидно, подобное агрегирование палочек возможно лишь в том случае, если их концы или ограниченные участки поверхности вблизи концов менее защищены от сцепления, нежели остальная поверхность частиц V_2O_5. Так как агрегативная устойчивость золя V_2O_5 обусловлена наличием у частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя, то можно думать, что диффузная атмосфера двойного слоя должна быть более сжата как раз на концевых участках палочек V_2O_5, хотя бы за счет повышенной адсорбции здесь противоионов.

Для обнаружения предполагаемой неоднородности двойного электрического слоя частиц V_2O_5 мы разработали специальный метод, который можно назвать методом «прощупывания» поверхности [6]. Он основан на электронно-микроскопическом анализе коагулята, полученного при смешении разноименных золей с частицами различной формы.

В наших опытах в качестве одного из компонентов смеси постоянно служил испытуемый золь V_2O_5 с отрицательно заряженными частицами палочкообразной или нитевидной формы. В качестве второго компонента применялись положительные золи с мелкими частицами в виде неправильных массивных комочков. Это были золи $(Fe(OH)_3$, AgJ и Au (перезаряжен $Th(NO_3)_4$. Знак заряда всех золей проверялся при помощи электрофореза.

Смешение золей производилось при больших разведениях с тем, чтобы устранить образование слишком грубых хлопьев. Обычно в сильно разбавленные золи V_2O_5 разного возраста вводились при хорошем перемешивании небольшие объемы других золей, которые тоже предварительно сильно разбавлялись водой. Приготовление препаратов для микроскопических наблюдений производилось либо сразу после смешения, либо несколько минут спустя. Вообще же наилучшие условия опытов подбирались путем многократных проб.

Предварительно мы убедились в том, что одноименно заряженные частицы не агрегируют. Действительно, как показывает рис. 6, при смешении отрицательных золей V_2O_5 и Au частицы V_2O_5 и Au располагаются в поле зрения независимо друг от друга. Отсутствие агрегирования в данном случае несомненно следует приписать электростатическому отталкиванию одноименных зарядов этих частиц.

Напротив, во всех случаях, когда смешивались отрицательные золи V_2O_5 с положительными золями, совершенно отчетливо проявлялся один и тот же эффект: палочки и нити V_2O_5 были покрыты инородными

частицами, независимо от природы дисперсной фазы индикаторных золей. Конечно, степень покрытия зависела от концентрации в смеси частиц обоих сортов. Этот эффект, иллюстрируемый рис. 7 и 8, является результатом электростатического притяжения разноименно заряженных частиц.

При внимательном рассмотрении многочисленных фотографий можно было заметить, что положительные частицы в среднем равномерно покрывают палочки и нити V_2O_5, включая и их концевые участки. Следовательно, мы можем утверждать, что двойной электрический слой является однородным для всей поверхности частиц V_2O_5. Этот вывод следует считать справедливым, по крайней мере, в отношении исходных золей V_2O_5, не содержащих заметных количеств электролитов.

В заключение отметим, что результаты наших опытов непосредственным образом вскрывают механизм взаимной коагуляции разноименных золей, а также служат экспериментальной проверкой предложенного нами метода «прощупывания» электрических свойств поверхности микроскопических объектов.

Обнаружение неоднородности поверхности частиц V_2O_5 методом проявления

Результаты наших предыдущих опытов отнюдь не исключают того, что поверхность палочек V_2O_5 может быть все же неоднородной в отношении некоторых свойств. В самом деле, метод «прощупывания» при помощи разноименно заряженных коллоидных частиц дает указания относительно распределения поля кулоновских сил, но он не может выявить адсорбционной неоднородности поверхности палочек V_2O_5. Здесь необходимо более тонкое ее зондирование, например, при помощи ионов.

Обычно неоднородность твердой поверхности, которая играет исключительную роль в любом гетерогенном процессе, обнаруживают косвенным путем на основании макроскопических измерений, например измерений теплоты адсорбции в функции от степени покрытия поверхности или определений каталитической активности поверхности при отравлении ее специальными ядами.

Мы, однако, попытались найти более прямой путь для решения этой задачи при исследовании микроскопических объектов. Предлагаемый нами метод [7] в принципе состоит в следующем.

Пусть в результате гомогенной химической реакции возникает новая фаза в коллоидном состоянии. Если такую реакцию проводить в присутствии посторонней твердой поверхности, то можно ожидать, что при определенных условиях новая фаза будет осаждаться в виде частиц коллоидных размеров только на избранных участках этой поверхности. Подобные участки могут проявить себя в процессе либо как каталитические центры, либо как центры кристаллизации вновь образующейся фазы. В известной мере этот метод аналогичен физическому проявлению скрытого изображения в фотографии, поэтому мы его и назвали методом проявления. Результаты опыта должны определяться при помощи электронного микроскопа.

Разумеется, нельзя предложить универсального рецепта для проявления любой поверхности. В каждом частном случае условия опыта должны тщательно подбираться. В наших исследованиях с золями V_2O_5 мы воспользовались реакцией восстановления $AgNO_3$ гидратгидразином. При проведении этой реакции в разбавленных растворах возникают гидрозоли металлического серебра. Можно предположить, что в присутствии палочек V_2O_5 металлическое серебро будет отлагаться либо на концах палочек, либо беспорядочно по всей их поверхности.

Опыты выполнялись следующим образом. Применялся 15-суточный золь V_2O_5 с концентрацией 2,4 г/л. Для опыта этот золь сильно разбавлялся водой, а именно 2 капли ($\approx 0{,}04$ мл) золя добавлялись к 50 мл воды. Тотчас же сюда вводился при хорошем перемешивании 1 мл 0,01 N $AgNO_3$, и эта смесь после 5-минутной выдержки восстанавливалась 2 каплями 1%-ного раствора гидратгидразина. Через 2—3 мин. прибавлялась 1 капля 0,1%-ного раствора желатины и готовился препарат для электронно-микроскопических наблюдений.

Типичные результаты этих опытов представлены на рис. 9 и 10, откуда видно, что металлическое серебро осаждается в виде мелких и очень однородных по размерам кристалликов только на палочках V_2O_5. За очень редким исключением каждая палочка содержит лишь один кристаллик серебра. Место преимущественного выделения серебра можно установить путем статистической обработки фотографий. Частицы V_2O_5 разбиваются на классы $l_i + 0{,}2\mu$ и в каждом классе подсчитывается процентное содержание палочек V_2O_5 с кристалликом серебра точно на конце, вблизи конца (на расстоянии около 0,2 μ), примерно посредине палочки и т. д. Данные такой обработки собраны в табл. 3.

Таблица 3

Расположение кристалликов Ag на поверхности палочек V_2O_5

Класс		Всех палочек в классе		% палочек V_2O_5 с кристалликом Ag				
№	l_i, μ	число	%	на конце	вблизи конца	посредине	на двух концах	без Ag
1	0—0,2	291	43,5	91,4	5,01	2,74	0	0,85
2	0,2—0,4	229	34,2	50,2	33,2	15,2	1,4	0
3	0,4—0,6	88	13,2	40,9	40,9	17,0	1,1	0
4	0,6—0,8	36	5,4	38,8	52,7	8,5	0	0
5	0,8—1,0	10	1,5	40,0	50,0	10,0	0	0
6	1,0—1,2	7	1,05	0	85,7	14,3	0	0
7	1,2—1,4	5	0,75	40,0	40,0	20,0	0	0
8	1,4—1,6	2	0,4	0	50,0	50,0	0	0
	По всем классам	668	100	65,4	23,9	9,7	0,7	0,3

Табл. 3 показывает, что серебро осаждается преимущественно на одном из концов палочек: в классе № 1 свыше 90%, а в классах № 2—8 примерно 40—50% всех палочек отмечено кристалликом Ag только на одном конце. В остальных случаях кристаллики Ag располагаются, главным образом, вблизи одного из концов, которые при этом остаются свободными.

Таким образом, метод проявления совершенно отчетливо доказывает резкую неоднородность поверхности палочек V_2O_5: один из концов палочек V_2O_5, обладает высокой активностью, повидимому, в отношении адсорбции Ag-ионов, которые здесь и восстанавливаются при последующем добавлении гидратгидразина.

Тот факт, что все же большое число, особенно более длинных палочек V_2O_5 связывает серебро на боковой поверхности, следует объяснить вторичным эффектом коагуляции. Это качественно согласуется с теорией кинетики коагуляции [12], согласно которой палочки должны преимущественно слипаться по концам, причем крупные палочки служат центрами коагуляции для мелких. Так как в нашей системе численно преобладают частицы класса № 1 с длиною около 0,2 μ, то именно они и должны наиболее часто сталкиваться с более длинными палочками остальных классов. Вот почему около 24% всех палочек V_2O_5 содержат кристаллик Ag вблизи конца.

Однако активные концы частиц V_2O_5 перестают играть исключительную роль, если создать в среде высокий конденсационный напор. Так если в разбавленный золь V_2O_5 ввести в три раза больше $AgNO_3$, то при, восстановлении металлическое серебро осаждается беспорядочно по всей поверхности палочек или нитей V_2O_5 (рис. 11).

Наличие у палочек V_2O_5 активных концов позволяет объяснить наращивание палочек в длину как вследствие выкристаллизовывания моле-

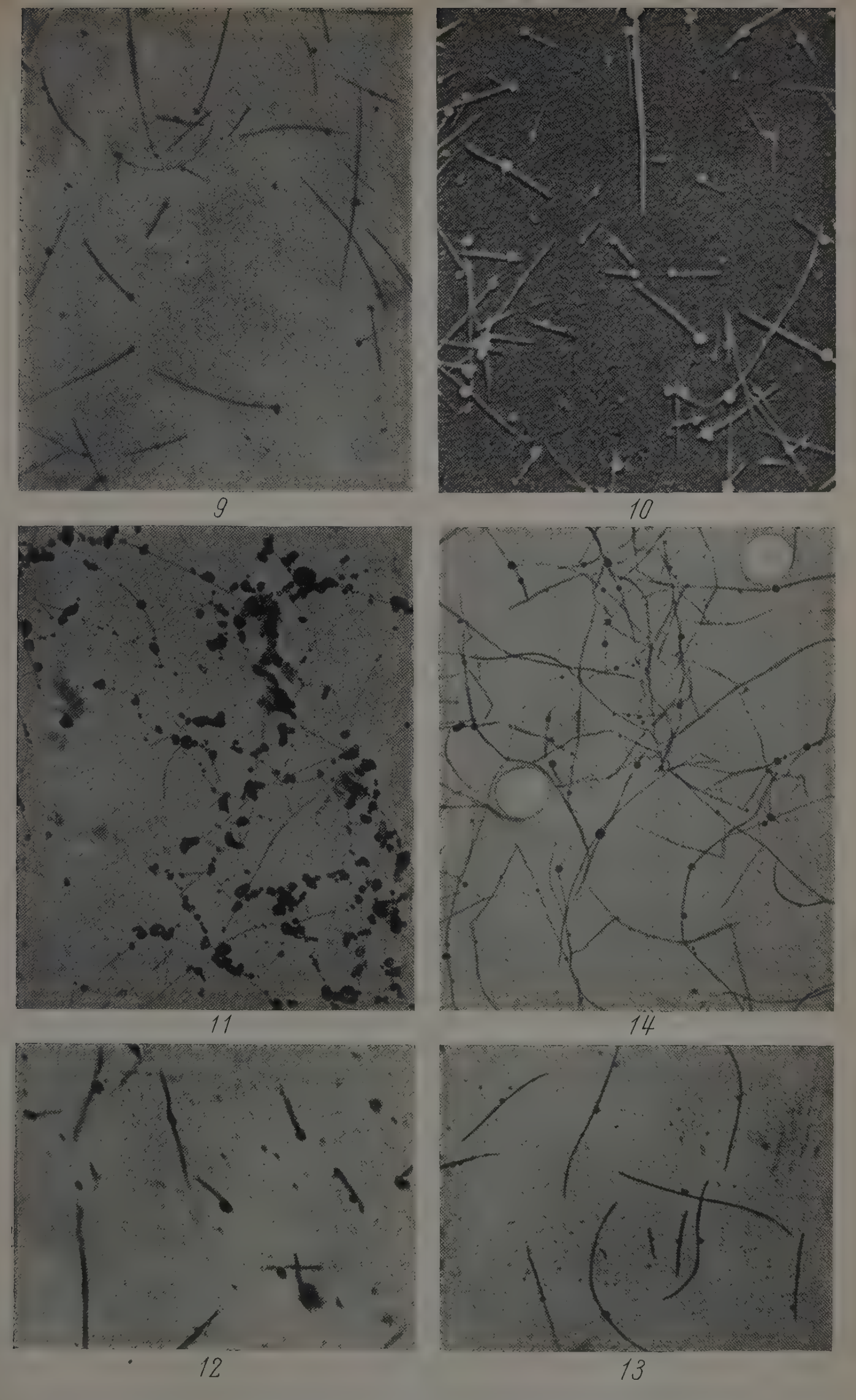


Рис. 9. Золь V_2O_5 + $AgNO_3$ + гидразингидрат (× 20000)
Рис. 10. Золь V_2O_5 + $AgNO_3$ + гидразингидрат (× 31000; подтенение хромом)
Рис. 11. Золь V_2O_5 + $AgNO_3$ + гидратгидразин. Повышенная концентрация $AgNO_3$ (× 20600)
Рис. 12. Исходный золь V_2O_5 с мечеными частицами (× 33000)
Рис. 13. Золь V_2O_5 с мечеными частицами через 7 суток (× 15000)
Рис. 14. Золь V_2O_5 с мечеными частицами + KNO_3 через 3 суток (× 21000)

кулярной пятиокиси ванадия на активных концах палочек, так и вследствие ориентированной коагуляции за счет сцепления палочек активными концами, по крайней мере, при повышенной концентрации электролитов.

В заключение этого раздела отметим, что метод проявления, вполне оправдавший себя в применении к золям V_2O_5, может с успехом использоваться при изучении многих других объектов. Кроме того, этот метод позволяет получить ряд интересных и важных сведений о внутримицеллярной структуре [7].

Старение золей V_2O_5 с мечеными частицами

Как мы выше установили, на каждую палочку V_2O_5 при известных условиях удается «посадить» один кристаллик металлического серебра. Подобные палочки с кристалликом серебра мы будем называть мечеными частицами.

Очевидно, при старении золя с мечеными частицами можно ожидать двоякого рода последствий. В случае кристаллизационного механизма старения палочки будут расти в длину, сохраняя по одной метке, т. е. по одному кристаллику серебра. В случае же коагуляционного механизма старения должны возникать нити V_2O_5 со многими метками. Конечно, не исключена возможность одновременного протекания обоих процессов.

Для проверки сделанных предположений нами были приготовлены следующие золи:

1) Золь V_2O_5 с концентрацией 0,1 г/л; получался разбавлением 25-суточного золя V_2O_5 с концентрацией 2,4 г/л, который синтезировался по методу пептизации и не подвергался предварительному диализу.

2) Золь V_2O_5 с мечеными частицами; получался по рецепту: к 50 мл золя № 1 прибавлялся 1 мл 0,01 *N* $AgNO_3$, и смесь восстанавливалась через 5 мин. 2 каплями 1%-ного раствора гидратгидразина.

3) Золь V_2O_5 с мечеными частицами $+KNO_3$; готовился прибавлением к 25 мл золя № 2 1 мл 0,1 *N* KNO_3.

Пробы для электронно-микроскопических наблюдений отбирались сразу же после изготовления золей и через 7 и 15 суток старения.

Анализ фотографий показывает, что палочки V_2O_5 без меток в золе № 1 и палочки с метками в золе № 2 через 7 суток заметно удлиняются и притом приблизительно одинаково в обоих золях. Через 15 суток они превращаются в длинные нити. Весьма существенно, что выросшие при старении золя № 2 палочки V_2O_5 сохраняют преимущественно по одной метке. Последняя, как правило, располагается примерно посредине палочек, хотя в исходном золе № 2 больше 50% всех палочек имели кристаллик серебра на конце. Для иллюстрации сказанного мы приводим рис. 12 и 13, где показаны палочки V_2O_5 с метками в исходном золе № 2 и в том же золе через 7 суток старения. Аналогичная картина наблюдается и через 15 суток старения.

Этот результат свидетельствует о том, что в золях V_2O_5, не содержащих в значительных количествах электролитов, ориентированный рост частиц происходит, главным образом, за счет кристаллизации, т. е. за счет выделения из интермицеллярной жидкости истинно растворенной V_2O_5.

Совсем иначе протекает старение золя № 3, в которой специально был добавлен электролит. Во-первых, здесь очень сильно ускоряется рост палочек. Во-вторых, в этом случае решающую роль приобретает ориентированная коагуляция, так как в процессе старения образуются нити со многими метками (рис. 14). Совершенно очевидно, что такие цепочки могли возникнуть только в результате сцепления концами меченых палочек V_2O_5.

Таким образом, можно считать доказанным, что механизм роста частиц при старении золей V_2O_5 может быть двояким: при низком содержании в золе электролитов преобладает кристаллизационный процесс, при по-

вышенной концентрации электролитов — ориентированная коагуляция частиц.

Следует также отметить, что наши опыты с мечеными частицами впервые дали непосредственное экспериментальное подтверждение представлениям об ориентированной коагуляции.

Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое и вискозиметрическое исследование старения золей V_2O_5, полученных по методу пептизации.

2. Найдено, что средняя длина палочкообразных частиц V_2O_5 растет пропорционально корню квадратному из времени старения золя. В процессе старения происходит постепенное исчезновение высокодисперсной фракции частиц.

3. Старение золя V_2O_5 приводит к развитию аномально вязких свойств. Вязкость золя в области пуазейлева течения является линейной функцией от средней длины палочек V_2O_5.

4. Показано, что ориентированный рост палочек V_2O_5 сильно тормозится при добавлении к золю гелеобразующих или вязких веществ и, напротив, значительно ускоряется при диализе золя против насыщенного раствора V_2O_5 («подкормка» золя). Эффект «подкормки» свидетельствует о существенном значении кристаллизационных процессов при старении золя V_2O_5.

5. Разработан метод «прощупывания» электрической неоднородности поверхности частиц на основе электронно-микроскопического анализа коагулята разноименных золей с частицами неодинаковой формы. При помощи этого метода доказано, что двойной электрический слой равномерно распределен по поверхности палочек V_2O_5, по крайней мере, при низкой концентрации солей в интермицеллярной среде золя.

6. Разработан метод проявления тонкой структуры микроскопических объектов. Неоднородность поверхности обнаруживается по неравномерному осаждению на ней металлического серебра, возникающего при восстановлении ионов серебра. При помощи этого метода выявлена высокая активность одного из концов палочек V_2O_5.

7. Изучено старение золей V_2O_5 с мечеными частицами. Установлено, что механизм роста палочек V_2O_5 зависит от условий старения золя: при незначительной концентрации в золе электролитов преобладают кристаллизационные процессы, а при повышенном содержании электролитов — доминирует ориентированная коагуляция.

Поступила
6.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая и В. А. Каргин, ДАН, 59, 1121, 1948.
2. K. Huber u. H. Zbinden, Zs. anorg. Chem., 258, 188, 1949.
3. H. Gessner, Koll. Beih., 19, 213, 1924.
4. H. Freundlich u. Dannenberg, Zs. phys. Chem., 119, 87, 1926.
5. H. Zocher, Zs. anorg. Chem., 147, 91, 1925.
6. А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радушкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 79, 281, 1951.
7. А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радушкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 79, 827, 1951.
8. А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радушкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 80, 615, 1951.
9. Ф. Тредвелл. Курс аналитической химии, т. 2, ГНТИ, Москва, 1931, стр. 107.
10. А. И. Рабинерсон, Труды ЛХТИ, вып. 2, 1935.
11. W. Kunh, Zs. phys. Chem., A, 161, 427, 1932.
12. Сборник «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, Москва, 1936, стр. 74.

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА

А. И. Красильщиков и В. А. Андреева

Реакция ионизации кислорода на поверхности различных электродов была предметом ряда исследований [1—9]. В предыдущих сообщениях [10, 11] нами была предложена кинетическая схема восстановления кислорода на серебре, а также описана методика исследования процесса под давлением. В последнее время появился ряд новых работ, причем описана кинетическая схема применительно к восстановлению кислорода на ртутном электроде [8], и получены интересные результаты для случая восстановления кислорода на платине [9]. Ввиду важности вопроса в целом казалось целесообразным проверить возможность применения кинетической схемы, предложенной ранее для серебра, также и для других твердых металлов, либо попытаться отыскать для этих случаев какие-либо другие количественные закономерности.

Ионизация кислорода на никеле

Весьма интересным является исследование реакции катодного восстановления кислорода на никеле в щелочи, тем более что этот случай оказался особенно удобным для исследования на нем анодного выделения кислорода [12, 13]. Ранее мы отметили [14], что в некоторых случаях при насыщении растворов воздухом, никелевый электрод оказывался инертным по отношению к процессу катодного восстановления кислорода. В настоящей работе опыты были проведены в гораздо более широком интервале плотностей тока при насыщении раствора кислородом под давлением.

Примером полученных результатов являются данные, приведенные на рис. 1 для никелевого электрода в 1 N калиевой щелочи под давлением кислорода 31 атм, причем потенциалы как на этом, так и на остальных рисунках показаны против водородного электрода в том же растворе.

Рис. 1. Ni. 1 N KOH. $p_{O_2} = 31$ атм; $t = 20°$

На рис. 1 изображены две кривые, отвечающие двум различным сериям опытов. В одних случаях катодное восстановление кислорода отсутствовало вовсе, и кривая сразу начиналась при потенциалах выделения водорода. В других случаях восстановление кислорода все же имело место, хотя и с относительно большим перенапряжением; в этих случаях в известной области плотностей тока на поляризационной кривой наблюдались сильные колебания потенциала.

Восстановление кислорода на никеле в щелочи происходит в той области потенциалов, при которой электрод покрыт слоем $Ni(OH)_2$. Можно думать, что именно этот окисел, являющийся изолятором [15], препятствует процессу катодного восстановления кислорода.

Таким образом, в целом ряде проведенных опытов обнаруживается явление, которое можно охарактеризовать как «катодную пассивность» никеля по отношению к процессу электрохимического восстановления кислорода. Здесь имеет место аналогия с каталитическим гидрированием газообразного кислорода на поверхности никеля — в случае покрытия никелевого катализатора слоем окиси активность его резко снижается и скорость реакции падает практически до нуля.

В процессе катодной поляризации слой $Ni(OH)_2$ утрачивает растворенный в нем кислород, в результате чего его сопротивление возрастает. Таким образом, изолирующие свойства слоя $Ni(OH)_2$ проявляются гораздо сильнее при катодной поляризации, чем при анодной, когда слой обогащается растворенным кислородом, в результате чего повышается его проводимость [15].

Действительно, в специально поставленных опытах можно было наблюдать беспрепятственное протекание процесса анодного окисления иона перекиси водорода на никелевом электроде в щелочи различной концентрации.

Ионизация кислорода на платине

Особый интерес представляет восстановление кислорода на платиновом катоде. Этому вопросу был посвящен ряд исследований [1, 6, 9]. При этом установлено, что зависимость между плотностью тока и потенциалом является логарифмической, и указывается, что коэффициент перед логарифмом плотности тока равен величине $\frac{2RT}{F}$ в кислых и нейтральных растворах [1, 6]. Согласно нашим предварительным опытам, восстановлению в основном подвергается кислород, адсорбированный на платиновом электроде в виде молекул; это следует из значительных выходов перекиси водорода в процессе восстановления [11]. Было также найдено, что коэффициенты наклона перед логарифмом плотности тока, а также зависимость потенциала от pH раствора, в общем близки к тем, которые имеют место для серебра, однако результаты были недостаточно четкими и воспроизводимыми [10].

Мы предположили, что по мере увеличения степени очистки кислорода и раствора расхождения между платиной и серебром начнут устраняться. На самом же деле в весьма чистых растворах результаты для платины оказались совсем иными, чем для серебра. В дальнейших опытах, помимо тщательной очистки, была применена также и энергичная предварительная активация платинового электрода. Результаты этих опытов для гладкой платины приведены на рис. 2 и 3. Основные выводы из полученных данных заключаются в следующем.

1. Коэффициент наклона перед логарифмом плотности тока как в кислых, так и в щелочных растворах равен от 0,05 до 0,06 V, т. е. приблизительно равен величине $\frac{RT}{F}$.

2. Перенапряжение восстановления кислорода практически не зависит от pH раствора.

3. Поведение платинового катода весьма чувствительно к следам загрязнений.

Для объяснения полученных результатов для платины может быть предложен механизм процесса, существенно отличный от того, который был ранее установлен для серебряного электрода.

Известно, что при каталитическом гидрировании кислорода на серебряном катализаторе скорость процесса определяется взаимодействием газо-

образного водорода с адсорбированным кислородом [16]. Напротив, в случае катализа на платине существенной является также и адсорбция водорода, причем в некоторых случаях кислород может даже вытесняться адсорбированным водородом с поверхности металла. По аналогии с этим можно предположить, что на особо активных участках платинового электрода адсорбируются атомы водорода, причем за счет энергии адсорбционной связи эти атомы водорода образуются при потенциалах, значительно более благородных, чем потенциал обратимого водородного электрода.

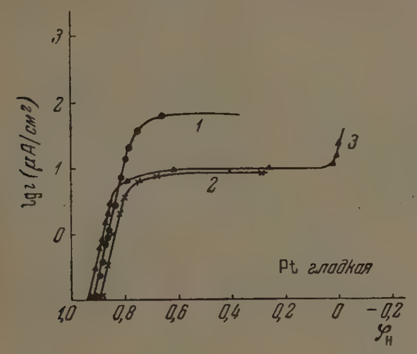


Рис. 2. Pt гладкая. ● — 1 N H_2SO_4; × — 0,9 N K_2SO_4 + 0,1 N H_2SO_4; ▲ — 0,99 N K_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4; p = 1 атм

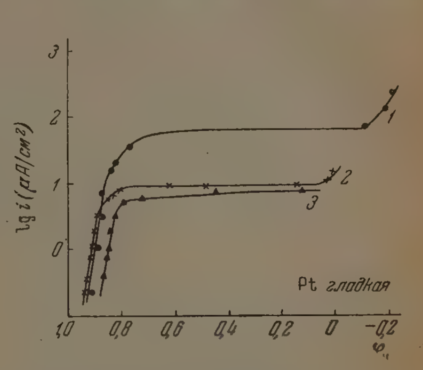


Рис. 3. Pt гладкая. ● — 1 N KOH; × — 0,9 N K_2SO_4 + 0,1 N KOH; ▲ — 0,99 N K_2SO_4 + 0,01 N KOH; p = 1 атм

Скорость же процесса катодного восстановления кислорода определяется скоростью взаимодействия адсорбированных атомов водорода с молекулами растворенного в жидкости кислорода. Понятно, что незначительного отравления поверхности достаточно для того, чтобы воспрепятствовать подобному протеканию процесса, что мы и наблюдаем в действительности.

Процесс деполяризации на активированной гладкой платине можно представить следующим образом:

В кислом растворе	В щелочном растворе
$H^{\cdot} + \theta \to H;$	$H_2O + \theta \to H + OH';$
$H + O_2 \to HO_2;$	$H + O_2 \to HO_2;$
$HO_2 + \theta \to HO_2';$	$HO_2 + \theta \to HO_2'.$
$HO_2' + H^{\cdot} \to H_2O_2.$	

Вторая стадия в обоих случаях является лимитирующей.

При этом, в кислом растворе сила тока

$$i = k^{I} \cdot [H] \cdot [O_2].$$

В то же время

$$[H] = k^{II} \cdot [H^{\cdot}] \cdot e^{-\frac{\varphi F}{RT}}.$$

Отсюда

$$i = k^{III} \cdot [H^{\cdot}] [O_2] \cdot e^{-\frac{\varphi F}{RT}}.$$

Следовательно,

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}] + \frac{RT}{F} \ln [O_2].$$

Совершенно аналогично этому, для щелочного раствора найдем

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [OH'] + \frac{RT}{F} \ln [O_2].$$

Оба уравнения совершенно тождественны. Они объясняют независимость перенапряжения процесса от pH раствора и наблюденные для активированной платины значения величины коэффициента перед логарифмом плотности тока. Таким образом, предложенная схема находится в хорошем соответствии с полученными экспериментальными данными.

Повидимому, атомы водорода, адсорбированные на наиболее активных участках платины, могут удаляться с поверхности лишь в результате окисления их растворенным кислородом, что и является относительно медленным процессом. При отсутствии кислорода водород выделяется на гораздо менее активных участках поверхности, на которых десорбция оказывается возможной. Однако на этих участках энергия активации процесса разряда гораздо выше, и образование атомов водорода может оказаться относительно медленным процессом. Поэтому изложенный здесь механизм кислородной деполяризации на платине нисколько не противоречит представлениям о замедленном разряде ионов водорода на платине при отсутствии растворенного кислорода.

На металлах, слабо адсорбирующих водород, как серебро, описанная выше схема деполяризации практически не может иметь места, и процесс восстановления кислорода заключается в прямом присоединении электрона к адсорбированной молекуле кислорода. Таким образом, механизмы восстановления кислорода на платине и серебре существенно различны.

В предыдущем сообщении было указано, что при катодном восстановлении кислорода выход перекиси водорода резко уменьшается по мере увеличения плотности тока [11]. Сейчас попытаемся дать возможное объяснение этому явлению. Можно думать, что образующиеся в процессе восстановления кислорода радикалы HO_2 реагируют с перекисью водорода по схеме:

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2$$

или

$$HO_2 + HO_2' \rightarrow OH' + OH + O_2,$$

с последующей реакцией

$$OH + \theta \rightarrow OH'$$

и далее

$$OH' + H^{\cdot} \rightarrow H_2O$$

или же с последующей реакцией

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

или

$$OH + HO_2' \rightarrow OH' + HO_2$$

(цепной механизм).

Таким образом, возникает своеобразный распад перекиси водорода, который усиливается по мере увеличения плотности тока за счет увеличения концентрации радикалов HO_2 на поверхности электрода.

В случае восстановления кислорода на серебре в щелочи лимитирующей стадией процесса является присоединение электрона к радикалу пергидроксила [10, 11]. При этом на поверхности электрода создается повышенная концентрация радикалов, разложение перекиси усиливается, и выход ее оказывается весьма низким, что и было наблюдено в действительности [11].

Выводы

1. Исследована ионизация кислорода на никелевом электроде в щелочи под давлением. Описано явление «катодной пассивности» никеля по отношению к процессу восстановления кислорода.

2. Исследована ионизация кислорода на гладкой платине в кислых и щелочных растворах. Показана сильная чувствительность процесса к различного рода отравлениям. Предложена кинетическая схема восстановления кислорода на активированном гладком платиновом электроде.

3. Сопоставлены кинетические схемы восстановления кислорода на платине и серебре. Рассмотрено влияние образующихся радикалов на процесс катодного восстановления кислорода

Поступила
20.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Изд-во АН СССР, 1947.
2. Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ГТИ, 1938.
3. Р. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ДАН, **32**, 327, 1941.
4. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, **18**, 9, 1949.
5. Н. Д. Томашов, ДАН, **23**, 649, 1939.
6. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, **9**, 763, 1937.
7. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, **23**, 828, 1949.
8. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, **71**, 501, 1950.
9. В. Н. Модестова, Журн. физ. химии, **25**, 1138, 1951.
10. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **23**, 332, 1949.
11. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **26**, 216, 1952.
12. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **23**, 441, 1949.
13. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, **24**, 567, 1950.
14. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **21**, 849, 1947.
15. Е. М. Кучинский и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **20**, 539, 1946.
16. С. Я. Пшежецкий и М. Л. Влодавец, Журн. физ. химии, **24**, 353, 1950.

К ИЗУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

С. М. Кочергин и Н. Н. Терпиловский

Установлена возможность использования ультразвуковых колебаний в самых разнообразных областях химических превращений [1] в целях интенсификации протекающих процессов, а также улучшения качества получаемых продуктов.

В данном исследовании была поставлена задача изучения процесса электролитического осаждения металлов в ультразвуковом поле и установления некоторых закономерностей влияния ультразвука на характер катодных осадков.

В литературе этот вопрос освещен недостаточно. Отдельные стороны воздействия ультразвука на электроды рассматривались С. С. Уразовским и И. Г. Полоцким [1]. Они установили возможность успешного диспергирования серебра и меди во время электролиза.

Более подробные данные о влиянии ультразвукового поля содержатся в работе [2], в которой было поставлено ориентировочное изучение пленок металлов, получающихся непосредственно на вибрирующем катоде. Установлено, что в условиях ультразвукового поля осадки меди из сернокислой ванны были более мелкозернистыми, и сцепление с основой было более прочным, чем без применения ультразвука. Твердость осадков меди оказалась на 40% выше полученных в обычных условиях; сопротивление разрыву — повышенным. Осадки никеля получались также более твердыми и светлыми. Авторы объясняют улучшение свойств осадков за счет уменьшения пористости.

При изучении влияния ультразвукового поля на процесс хромирования Миллер и Кусс пришли к выводу, что имеет место повышение выхода металла по току. Улучшаются механические свойства хромового осадка — растет твердость и сопротивление разрыву.

В случае применения ультразвукового поля к процессу оксидирования алюминия отмечено повышение твердости анодной пленки. Повышение этих свойств, по сравнению с обычными осадками металлов, оценивается в 15—20%.

При изучении влияния ультразвука на процесс получения электролитических осадков никеля, железа, цинка наблюдалось возникновение на катоде рифленой поверхности. Гребни чередовались на расстоянии половины длины волны ультразвуковых колебаний. Для осадков хрома и латуни такого явления не отмечалось. Исследование производилось с использованием пьезокварцевого излучателя, помещаемого под электролизером. Применялась частота колебаний в 1700 кгц [3].

Экспериментальная часть

Для возбуждения ультразвуковых колебаний и создания ультразвукового поля использовался излучатель магнитострикционного типа, собранный из тонких никелевых пластинок в пакет [4]. Частота колебаний механической системы пакета равна 21 000 кгц. Эта частота и являлась рабочей частотой излучателя ультразвуковых колебаний. Суммарная поверхность излучения образовывалась торцевой поверхностью пакета и была равна 81 см². Направление излучения перпендикулярно к поверхности излучателя.

Магнитострикционный материал излучателя — никель марки Н-2. Пластинки оксидированы для снижения электрических потерь. Акустическая мощность была равна 5,88 W/см².

Схема установки, на которой производились опыты, представлена на рис. 1.

Было изучено влияние ультразвукового поля на процесс получения тонких электролитических осадков меди, свинца, олова, кобальта и ни-

келя. Более подробно изучалось электроосаждение никеля. Проведено две серии опытов: в первой осаждение производилось на медные пластинки, вырезанные из прокатной фольги толщиной 1 мм и размерами 20 × × 2 см; во второй — на пластинки из того же материала размерами 3 × 2 см. В качестве электролизеров служили тонкостенные стаканы. Сила тока при электролизе устанавливалась с точностью до 0,01 А. Температура колебалась в пределах 1—2°.

Влияние ультразвукового поля на электролитическое осаждение никеля и кобальта

Электролитические осадки никеля получались из двух типов электролитов:

1. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$—280 г; H_2O — 1 л; pH — 4,5.

2. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$—280 г; KCl—15 г; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—65 г; H_3BO_3—30 г; H_2O — 1 л; pH—5,6.

Температура 18—20°.

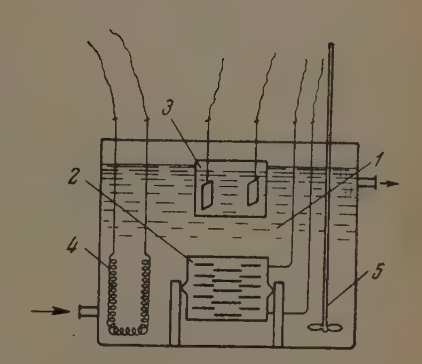


Рис. 1. Схема установки для изучения электроосаждения металлов в ультразвуковом поле: *1* — водяной термостат, *2* — излучатель ультразвука, *3* — электролитическая ванна, *4* — подогреватель, *5* — мешалка

Сила тока на большую пластинку устанавливалась 2—4 А. Время осаждения 15—20 мин.

Вначале производилось получение осадков в обычных условиях, а затем опыт повторялся в ультразвуковом поле. Сравнительные данные показывают, что все осадки никеля, полученные в ультразвуковом поле, получались более блестящими и становились в отдельных случаях зеркальными. Даже тогда, когда в обычных условиях на катоде начинал выделяться обильный осадок зеленоватого гидрата никеля, в ультразвуковом поле удавалось получать нормальные металлические покрытия.

Ультразвуковое поле способно вызывать более интенсивное отслаивание осадков от поверхности катода. Это действие особенно заметно проявляется на той части электрода, которая находится в районе узловых точек колебаний ультразвукового луча. Заметно повышается рассеивающая способность: во всех случаях сторона электрода, не обращенная к аноду, хорошо покрывалась никелем.

Ультразвуковое поле почти полностью освобождает весь объем электролита от газовых пузырьков, в то время как в нормальных условиях они обильно заполняют его. Газовыделение заметно лишь в области электродов.

В процессе электролиза анод энергично разрушается, и на дно сосуда выпадают мелкие частички никеля.

Для уточнения характеристики катодного процесса осаждения никеля в ультразвуковом поле были замерены поляризационные кривые. Исполь-

зовался электролит 2. Результаты представлены на рис. 2. Как видно из хода кривых, поляризация в ультразвуковом поле значительно понижается. Это в основном и определяет характер влияния ультразвукового поля на катодный процесс осаждения никеля.

При изучении влияния ультразвукового поля на характер осадков кобальта наблюдалась картина, аналогичная явлениям при осаждении никеля. Для исследования был выбран электролит состава:

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$—280 г; KCl—15 г;

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — 65 г; H_3BO_3— 30 г;

H_2O — 1 л; pH — 4,5 — 5.

Температура 18—20°.

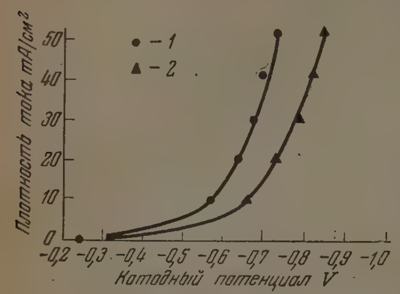


Рис. 2. *1* — в ультразвуковом поле; *2* — без ультразвукового поля

Электролитическое осаждение меди и свинца в ультразвуковом поле

Хорошо известно, что медь из сернокислых растворов и свинец из фенолсульфоновых электролитов осаждаются без заметной поляризации. Это обстоятельство заставляло уже перед постановкой опытов предположить, что влияние ультразвукового поля в этих случаях будет значительно менее заметным. В начале работы были замерены электродные потенциалы осаждения. Эти измерения показали, что величина потенциала осаждения практически остается почти равной обычной, изменяясь в зависимости от плотности тока в пределах для свинца —0,126 V, для меди +0,320 V.

Электролитами служили растворы следующего состава:

для получения меди

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 200 г; H_2SO_4— 50 г; C_2H_5OH — 10 см³;

для получения свинца

$(C_6H_4OHSO_3)_2Pb$ — 250 г; $C_6H_4OHSO_3H$ — 25 г; клей—0,5 г/л.

При визуальной оценке качества медных и свинцовых осадков наблюдалась явная разница между образцами, полученными в ультразвуковом поле и при обычных условиях. Осадки в ультразвуковом поле, как правило, становились ровными, светлыми, исчезала шероховатость. При силе тока в 2 А на пластинку, в обычных условиях, на катоде осаждалась медь кирпичного цвета, в верхней части электрода образовывался «загар». В ультразвуковом поле, при тех же условиях электролиза, осадок был совершенно однородным, светлым, мелкокристаллическим.

Для свинцовых осадков также было характерным улучшение однородности поверхности: осадки получались более светлыми.

Влияние ультразвукового поля на процесс электролитического осаждения олова

Электролитические осадки олова получались из следующих электролитов:

1. $SnSO_4$— 50 г; H_2SO_4— 100 г; фенол — 20 г; H_2O — 1 л.

Температура 18—20°.

2. $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$—75 г; $NaOH_{своб}$ — 15 г; CH_3COONa — 25 г.

Температура 25°. $D_к = 0,2 — 0,4$ А/дм².

Были замерены поляризационные кривые. Результаты измерений представлены на рис. 3, 4. Эти данные показывают, что в ультразвуковом поле осаждениео лова происходит при более низких значениях потенциала. Картина аналогична явлениям, наблюдаемым при осаждении никеля.

Качество осадков заметно улучшается, они становятся ровными, однородными по цвету. Отмечено, что в том случае, если на катоде образуется «губчатый» осадок, то ультразвуковое поле способно вызвать еще большую степень его дисперсности. В этом случае осадок отрывается от катодной поверхности и падает на дно.

Рис. 3. 1 — в ультразвуковом поле; 2 — без ультразвукового поля

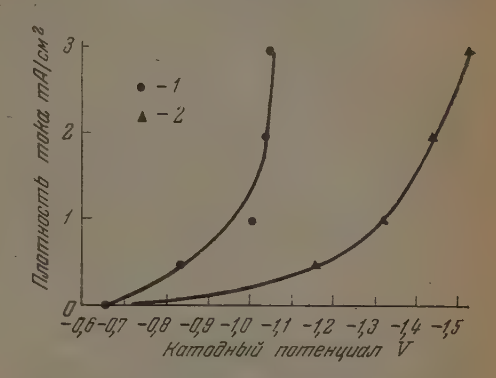


Рис. 4. 1 — в ультразвуковом поле; 2 — без ультразвукового поля

Влияние ультразвукового поля на характер электролиза при получении катодных осадков хрома

В качестве электролита был использован раствор:

CrO_3 — 250 г; H_2SO_4 — 1,5 г; H_2O — 1 л.

Температура электролита 40°. В обычных условиях осадки хрома получались, в зависимости от плотности тока, как блестящие, так и матовые. При помещении электролизера в ультразвуковое поле электролит становился вначале мутным, а затем оранжево-красным, резко отличаясь по цвету от обычного раствора хромового ангидрида. Осадки, полученные в этих условиях, по внешнему виду мало чем отличались от осадков, полученных в обычных условиях.

Изменение цвета электролита оказалось связанным с интенсивным удалением с свинцового анода образующихся нерастворимых в электролите хромовокислых солей свинца. Через некоторое время после начала опыта весь электролит представлял собой взвесь этих солей в растворе. Считая, что в подобных условиях осаждение хрома в практике затруднительно, дальше опытов мы не производили.

Выводы

В результате изучения влияния ультразвукового поля на электролиз и качество катодных осадков никеля, кобальта, меди, свинца, олова и хрома получена некоторая характеристика наблюдаемых явлений.

Экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Ультразвуковое поле значительно выравнивает концентрацию ионов электролита у электродов.

2. При осаждении никеля и олова уменьшается величина поляризации.

3. Ультразвуковое поле полностью дегазирует весь объем электролита и содействует энергичному удалению пузырьков газа с поверхности электродов.

4. Ультразвуковое поле повышает рассеивающую способность ванны за счет выравнивания концентрации и колебаний как стенок электролизера, так и электродов.

5. Применение ультразвукового поля во много раз эффективнее любых других механических средств устранения образующейся в процессе электролиза разности концентраций электролита у электродов.

6. Ультразвуковое поле позволяет получить более блестящие, светлые, ровные и плотные электролитические осадки меди, никеля, кобальта, свинца и олова.

7. После дополнительной постановки контрольных опытов можно рекомендовать новую методику испытания на прочность сцепления катодного осадка с основой путем воздействия на него ультразвука в соответствующих условиях.

8. В процессе электролиза ультразвуковое поле разрушающе действует на аноды, вызывая их диспергирование.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
31.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский и И. Г. Полоцкий, Успехи химии, 9, 890, 1940.
2. Fr. Müller u. H. Kuss, Helv. Chim. Acta, 33, 217, 1950.
3. W. T. Young a. H. Kersten, Journ. Chem. Phys., 4, 426, 1936.
4. Н. Н. Терпиловский, Диссертация КХТИ им. С. М. Кирова, 1950.

РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА FeO—MgO С ВОДОРОДОМ И АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

А. В. Шашкина и Я. И. Герасимов

Многочисленными работами показано, что основные окислы образуют при нагревании с окисью железа ферриты различного состава. Очевидно, что ферриты образуются в процессе переработки железных руд при высоких температурах. Восстановление ферритов отличается от восстановления чистых окислов. Поэтому изучение равновесия восстановления различных ферритов имеет значение для понимания пирометаллургических процессов.

Восстановление ферритов — сложный многоступенчатый процесс, в котором твердая фаза зачастую непрерывно меняет свой состав вследствие способности твердых веществ, образующих ее и возникающих на различных ступенях восстановления, к взаимному растворению. Всестороннее исследование подобного рода систем представляет большой теоретический интерес, но и особые трудности.

Объектом нашего исследования был феррит магния $MgOF_2O_3$ и смеси следующего состава: $2MgO + Fe_2O_3$, $MgO + 2Fe_2O_3$ и $MgO + 3Fe_2O_3$.

Система MgO — Fe — O ранее изучалась Шенком и Дингманом [1], Робертсом и Мервиным [2], Боуэном и Шайрером [3].

В работе [1] проведено исследование равновесия восстановления смесей $MgO + 2Fe_2O_3$ и 11 $MgO + Fe_2O_3$ окисью углерода при 800° статическим методом. Установлено, что восстановление этих смесей резко отличается от восстановления чистого Fe_2O_3 и показывает наличие твердых растворов: $MgOFe_2O_3$ — Fe_3O_4, $MgOFe_3O_4$ — FeO, MgO — FeO, образующихся в процессе восстановления исходных смесей. Данные работы [1] содержали большую ошибку вследствие проявления термической диффузии. На образование твердых растворов $MgOFe_2O_3$ — Fe_3O_4 при высоких температурах указано в работе [2], авторы которой проследили за термической диссоциацией смесей $MgO + nFe_2O_3$. В работе [3] подтверждается наличие твердых растворов MgO—FeO, при изучении диаграммы плавкости этой системы.

Получение исходных препаратов и методика исследования равновесия восстановления их водородом

Феррит магния и смеси окислов $MgO + nFe_2O_3$ мы получили прокаливанием предварительно полученных возможно более чистых окислов Fe_2O_3 и MgO в соответствующих соотношениях.

Окись железа, содержащую 99,72% Fe_2O_3, мы получили прокаливанием при 800° химически чистого щавелевокислого железа (II), окись магния, содержащую 99,52% MgO — из химически чистого шестиводного хлорида магния, осаждая сначала углекислый магний и прокаливая последний при 800° до окиси магния.

Процесс ферритизации проводился одинаково для всех препаратов прокаливанием растертой смеси $MgO + nFe_2O_3$ в течение 48 час. При этом после каждых 2 час. прокаливания препараты растирались и вновь прокаливались. Таким образом, были получены сильно магнитные смеси окислов. По цвету они изменялись от светлого фиолетово-коричневого $2MgO + Fe_2O_3$ к темному фиолетово-коричневому $MgO + 3Fe_2O_3$.

Все полученные смеси окислов растворялись в 6N HCl, но не растворялись в щелочах и других кислотах. Это обстоятельство мы использовали при проведении анализов.

Анализ на Fe_2O_3 и MgO проводился следующим образом: сначала из солянокислого разбавленного раствора препарата, содержащего хлористый аммоний, осаждалась аммиаком гидроокись железа, которая прокаливалась до Fe_2O_3, а из фильтрата осаждался магний в виде пирофосфата обычным методом. Результаты анализов исходных препаратов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Анализ исходных препаратов

Вещество	Молекулярный вес	Навеска в граммах	Получено			
			Fe_2O_3	% от теоретического	$Mg_2P_2O_7$	% от теоретического
$MgOFe_2O_3$	200,02	1,1990	0,9554	99,68	1,1390	99,6
	200,02	1,3750	1,0888	99,33	1,3098	99,45
$MgO + 2Fe_2O_3$	359,72	1,5328	1,3545	99,52	0,868	99,35
	359,72	1,7430	1,5339	99,40	0,9173	99,47
$MgO + 3Fe_2O_3$	519,42	2,0310	1,8573	99,15	0,7428	99,6
	519,42	1,8734	1,7150	99,37	0,6923	99,3
$2MgO + Fe_2O_3$	240,34	1,0980	0,7610	99,34	1,5744	99,71
	240,34	1,3200	0,8687	99,04	2,0909	99,83

Для исследования равновесия восстановления феррита магния и смесей иного состава был применен циркуляционный метод, в котором устраняется влияние термической диффузии.

Методика исследования и устройство установки описаны в работе Т. Н. Резухиной, Я. И. Герасимова и Ю. П. Симанова [4].

Здесь следует лишь упомянуть, что эта установка была несколько усовершенствована и давала возможность следить за изменением состава исследуемого препарата в процессе восстановления не только путем взвешивания, но и расчетным путем по количеству водорода, израсходованного в процессе восстановления. Для расчета расхода водорода в системе имелся специальный баллон известного объема и дополнительный манометр. При их помощи удалось определить объем всей циркуляционной системы, а зная объем, давление и температуру в системе, легко было вычислить количество газа в ней.

Температура реакционного пространства, где находилась фарфоровая лодочка с исследуемым веществом, измерялась при помощи платино-платинородиевой термопары.

Общая ошибка измерения константы равновесия не превышала ±1,3%. Константа равновесия восстановления определялась как отношение

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}},$$

где p_{H_2O} — давление насыщенного пара воды, а p_{H_2} — парциальное давление водорода, определяемое по разности между общим давлением в системе и давлением насыщенного пара воды. Соответствие полученных величин K_p истинному равновесию между газообразной фазой и однородными твердыми фазами устанавливалось на основании многократного совпадения величин констант равновесия для данного состава образца. Если константы равновесия не совпадали, то эти препараты дополнительно прокаливались в вакууме в течение 3—4 час. при температуре, несколько большей, чем температура, при которой измерялась константа равновесия, для того чтобы получить однородным по составу препарат. После этого для этих препаратов вновь определялась константа равновесия. В этих случаях состав препарата всегда определялся взвешиванием.

Результаты исследования равновесий восстановления феррита магния и других смесей $MgO+nFe_2O_3$ водородом

При изучении равновесий восстановления феррита магния и других смесей $MgO + nFe_2O_3$ водородом (при 860, 960 и 1060°) мы встретили большие трудности вследствие наличия твердых растворов, образующихся в процессе восстановления.

При этом первые стадии восстановления $MgOFe_2O_3 \to MgO - Fe_3O_4 \to MgO - FeO$ имели слишком высокие для нашей методики значения констант равновесия, и точность их определения оказалась неудовлетворительной. Например, стадия восстановления $MgO - Fe_2O_3 \to MgO - Fe_3O_4$ характеризовалась тем, что практически весь задаваемый водород уходил на восстановление, и поэтому мы не могли обычным ртутным манометром заметить отличие общего давления в системе от давления насыщенного пара воды. Для измерения таких больших констант равновесия необходимо использовать специальные методы измерения давления. Работая с обычным ртутным манометром, мы ограничились в данном исследовании изучением равновесия восстановления твердого раствора MgO — FeO водородом и смогли проследить за константами равновесия восстановления твердого раствора, имеющего следующие соотношения компонентов: MgO + FeO, MgO + 2FeO, MgO + 4FeO и MgO + 6FeO, которые были получены восстановлением препаратов $MgO + nFe_2O_3$.

Для химической реакции между газовой фазой и твердыми растворами, т. е. конденсированными фазами переменного состава, равновесие опре-

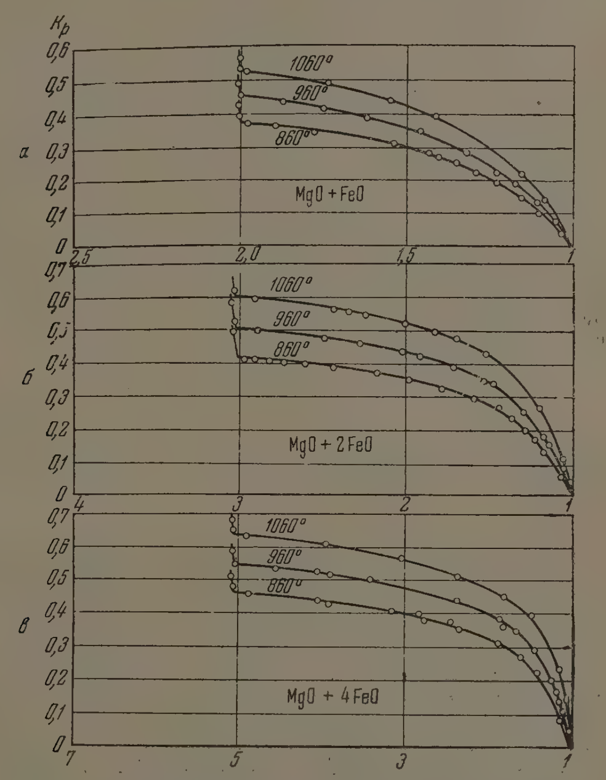


Рис. 1. Константы восстановления смесей $MgO + nFeO$: *а* — число атомов кислорода m в препарате $2MgO + Fe_2O_3$ на 1 атом железа; *б*—число атомов кислорода m в препарате $MgOFeO_3$ на 2 атома железа; *в* — число атомов кислорода m в препарате $MgO + 2Fe_2O_3$ на четыре атома железа

деляется не только составом газовой фазы, но и составом конденсированных фаз. Изучение равновесия здесь усложняется тем, что трудно получить в процессе восстановления гомогенный твердый раствор и измерить константу равновесия его с газом. Причина этого, вероятно, заключается в том, что затруднена диффузия участников реакции внутри кристалла. Поэтому часто константы равновесия для данного валового состава твер-

дого раствора отличаются друг от друга, и различия выходят за пределы ошибок опыта. Для избежания расхождения в опытных определениях констант равновесия твердого раствора FeO — MgO мы применили метод прокаливания образцов под вакуумом в течение 3—4 час. при температуре, несколько большей, чем температура, при которой определялась константа равновесия. В течение этой операции вес препарата изменялся незначительно, если температура прокаливания была ниже 1000°, и несколько больше, если температура прокаливания была выше 1000°. (Из опытных данных [2] известно, что добавка MgO к Fe_2O_3 увеличивает степень диссоциации последнего при высоких температурах.) Для нас небольшая учтенная потеря кислорода не имела значения, более важным было получение однородного по составу препарата. После прокаливания под вакуумом данный препарат вновь подвергался исследованию, снова определялась константа равновесия, причем в приборе задавалась газовая смесь, близкая по составу к равновесной. Некоторые препараты подвергались дополнительному прокаливанию до 5—7 раз.

Здесь следует упомянуть, что во всех опытах мы применяли фарфоровую лодочку предварительно обработанную горячим насыщенным раствором азотнокислого алюминия и прокаленную при 1100°. В результате этого лодочка покрывалась пленкой окиси алюминия, которая препятствовала контакту исследуемого вещества с материалом лодочки, содержавшим SiO_2 и MgO.

Такая предварительная обработка лодочки потребовалась потому, что мы подтвердили отмеченное еще в [1] явление смещения равновесия, если применялась фарфоровая лодочка без предварительной обработки.

В результате изучения равновесия восстановления твердого раствора FeO — MgO водородом мы получили кривые зависимости константы равновесия восстановления от состава твердого раствора при 860, 960 и 1060°.

На рис. 1 изображена эта зависимость для препаратов MgO + FeO, MgO + 2FeO, MgO + 4FeO. По оси ординат отложены значения, $K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$, а по оси абсцисс — число атомов кислорода m в препарате, отнесенное к числу атомов железа. При этом крутые участки кривых отвечают восстановлению закисной фазы переменного состава, а пологие участки кривых соответствуют восстановлению закисной фазы до металлического железа.

Расчет активностей компонентов твердого раствора FeO—MgO

При наличии фаз переменного состава введение концентраций конденсированных фаз в обычное выражение для константы равновесия возможно только для идеальных растворов. Для реальных растворов сохраняется форма закона действующих масс, но молярные доли заменяются активностями, которые в разбавленных растворах равны концентрациям.

Для расчета зависимости активностей компонентов твердого раствора FeO—MgO от состава и температуры помимо констант равновесия для твердых растворов необходимо знать константы равновесия для одного из компонентов в стандартном состоянии. Стандартным состоянием легче всего было избрать чистую закись железа ($a_0 = 1$). Поэтому мы дополнительно провели исследование равновесия системы:

$$FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O,$$

при 860, 960 и 1060°. В результате этого исследования мы получили следующие значения для констант равновесия:

$$860^\circ,\ K_0 = 0{,}556,$$
$$960^\circ,\ K_0 = 0{,}637,$$
$$1060^\circ,\ K_0 = 0{,}719,$$

которые хорошо согласуются с данными работы [5], что видно из рис. 2.

Восстановлению закиси железа из твердого раствора FeO—MgO по уравнению:

$$FeO\,(\textit{раствор}) + H_2 = Fe + H_2O,$$

соответствует выражение для константы равновесия:

$$K_0 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} a_{FeO}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot 1} \quad (1)$$

для чистой закиси железа, где a_{FeO} —активность FeO в растворе FeO—MgO. «Аналитическая» константа равновесия будет

$$K_{\text{ан}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = K_0 a_{FeO}, \quad (2)$$

откуда

$$a_{FeO} = \frac{K_{\text{ан}}}{K_0} = a_1. \quad (3)$$

На основании «аналитических» констант равновесия восстановления твердого раствора FeO—MgO мы нашли зависимость этих величин от молярной доли закиси железа, обозначенной x. Молярная доля закиси железа в твердом растворе FeO—MgO определялась следующим образом:

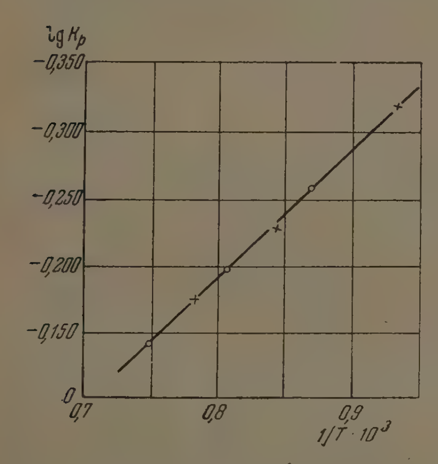


Рис 2. Зависимость K_p от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ для равновесия $FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O$; × — Эммет и Щульц; ○—наши данные

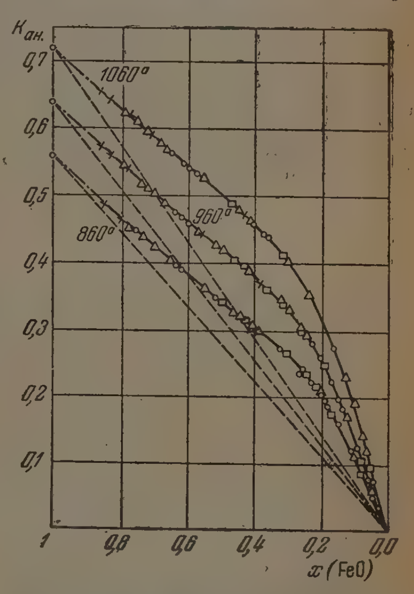


Рис. 3. Зависимость «аналитических» констат равновесия восстановления от концентрации твердых растворов FeO—MgO: + — MgO+6FeO; △— MgO+4FeO; ○—MgO + 2FeO; □—MgO + FeO

после определения константы равновесия и определения состава образца (взвешиванием или расчетным путем) по убыли кислорода в нем находили, какое число атомов кислорода m осталось после восстановления в молекуле исходного феррита, например $MgFe_2O_m$. Так как один атом кислорода связан с магнием, а $m - 1$ — с железом в закиси железа, то x — молярная доля FeO в твердом растворе FeO—MgO выразится

$$x = \frac{m-1}{m}.$$

На рис. 3 изображена зависимость «аналитических» констант равновесия восстановления твердых растворов FeO—MgO с соотношением компонентов MgO + FeO, MgO + 2FeO, MgO + 4FeO и MgO + 6FeO от молярной доли закиси железа x. По оси ординат отложены значения «аналитических» констант, а по оси абсцисс — молярные доли закиси железа в твердом растворе FeO—MgO. Пунктиром обозначены значения констант равновесия, соответствующие идеальному раствору. Данные для образцов различного исходного состава, будучи сопоставлены при равных молярных долях FeO в твердом растворе (x), хорошо согласуются между собой и ложатся на одну кривую для каждой температуры.

В выбранных нами соотношениях компонентов твердого раствора FeO—MgO наибольшее значение молярной доли закиси железа равнялось 0,857, поэтому значение констант равновесия для раствора с молярными долями x от 0,857 до 1 получены экстраполяцией. Также путем экстраполяции получены значения констант равновесия для раствора с молярными долями закиси железа 0,05 — 0,00, так как опытное определение констант равновесия на этом участке восстановления затруднительно.

В расчетах термодинамических свойств растворов удобнее всего оперировать с коэффициентами активностей. Коэффициент активностей для закиси железа γ_1 в твердом растворе FeO—MgO равняется

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x} = \frac{K_{\text{ан}}}{K_0 x}. \tag{4}$$

Для расчета коэффициентов активностей закиси железа были взяты значения «аналитических» констант равновесия, интерполированные по кривым рис. 3 (табл. 2). Затем они были сглажены при помощи известного уравнения:

$$\lg\gamma_1 = \frac{\overline{Q}_1}{4{,}574T} + B_1 = \frac{A_1}{T} + B_1. \tag{5}$$

Таблица 2

Интерполированные «аналитические» константы восстановления твердого раствора FeO—MgO и коэффициенты активности FeO

x	860°			960°			1060°		
	$K_{\text{ан}}$	$\lg\gamma_1$	сглаж. $\lg\gamma_1$	$K_{\text{ан}}$	$\lg\gamma_1$	сглаж. $\lg\gamma_1$	$K_{\text{ан}}$	$\lg\gamma_1$	сглаж. $\lg\gamma_1$
0,99	0,551	0,0006	0,0006	0,632	0,0009	0,0009	0,713	0,0012	0,0012
0,98	0,546	0,0011	0,0011	0,627	0,0018	0,0018	0,708	0,0025	0,0025
0,97	0,541	0,0017	0,0017	0,622	0,0030	0,0030	0,703	0,0039	0,0039
0,95	0,531	0,0028	0,0028	0,612	0,0052	0,0052	0,649	0,0073	0,0073
0,90	0,508	0,0069	0,0068	0,589	0,0117	0,0117	0,671	0,0161	0,0163
0,80	0,462	0,0169	0,0170	0,544	0,0283	0,0282	0,627	0,0378	0,0379
0,70	0,420	0,0330	0,0331	0,500	0,0497	0,0496	0,583	0,0636	0,0640
0,60	0,377	0,0531	0,0534	0,457	0,0776	0,0771	0,540	0,0975	0,0977
0,50	0,340	0,0874	0,0881	0,418	0,1181	0,1180	0,501	0,1441	0,1441
0,40	0,306	0,1390	0,1403	0,381	0,1747	0,1732	0,459	0,2030	0,2028
0,30	0,268	0,2059	0,2062	0,334	0,2425	0,2434	0,406	0,2747	0,2757
0,20	0,205	0,2656	0,2655	0,259	0,3061	0,3067	0,317	0,3433	0,3427
0,10	0,111	0,3002	0,2992	0,140	0,3420	0,3432	0,173	0,3814	0,3830
0,05	0,057	0,3105	0,3105	0,072	0,3564	0,3564	0,089	0,3966	0,3966
0,02	0,023	0,3163	0,3163	0,0295	0,3625	0,3625	0,0364	0,4029	0,4029
0,01	0,0115	0,3180	0,3180	0,0147	0,3643	0,3643	0,0183	0,4047	0,4047
0,00	0	0,3192	0,3192	0	0,3656	0,3656	0	0,4061	0,4061

При этом были взяты средние для двух интервалов температур (860—960° и 960—1060°) величины A_1, которые затем были использованы для

нахождения средних коэффициентов B_1 по всем трем величинам $\lg\gamma_1$ (860, 960 и 1060°) для данного x. Значения A_1 и B_1 для разных концентраций даны в табл. 4. Интерполированные «аналитические» константы и коэффициенты активности закиси железа в твердом растворе FeO — MgO даны в табл. 2; в ней же даны коэффициенты активностей FeO, сглаженные по A_1 и B_1. Как правило, сглаженные величины очень близки к несглаженным.

Коэффициенты активностей MgO, обозначаемые γ_2, вычислены графически при помощи уравнения

$$\lg \gamma_2 = - \int_0^{\lg x} \frac{x}{1-x} d \lg \gamma_1, \qquad (6)$$

Интегрирование проводилось от $\lg \gamma_1 = 0$, т. е. $x = 1$. Считая начальное значение γ_2 равным нулю, мы получаем величины γ_2, отнесенные к бесконечно разбавленному твердому раствору MgO как стандартному состоянию. На последнем участке ($x = 0{,}857$—$1{,}0$) интегрирование затрудняется тем, что значение $\lg \gamma_1$ получены экстраполяцией. Здесь, в противоположность ходу $\lg \gamma_1$ при $x \to 0$, величины для $\lg \gamma_2$ не приближаются к постоянной величине; экстраполяция проведена по функции, оказавшейся графически линейной, а именно $(\lg\gamma_2^{1/2} = f(x))$. Для пересчета величин $\lg\gamma_2$ к стандартному состоянию — чистая окись магния — полученное экстраполяцией значение $\lg \gamma_2$ при $x = 1$ вычитается из найденных графически величин $\lg \gamma_2$; полученные этим путем значения $\lg \gamma_2$ даны в табл. 4.

Коэффициент активности MgO также сглажены при помощи уравнения:

$$\lg \gamma_2 = \frac{\overline{Q}_2}{4{,}574 \cdot T} + B_2 = \frac{A_2}{T} + B_2. \qquad (7)$$

Таблица 3

Значения A_1, B_1, A_2, B_2 для различных x

x	$\frac{x}{1-x}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	B_1	B_2
0	0	—0,663*	—0,0000	0,903*	0,000
0,01	0,0101	—0,662	—0,0000	0,901	0,000
0,02	0,0204	—0,661	—0,0000	0,899	0,000
0,05	0,0526	—0,656	—0,0002	0,884	0,0004
0,10	0,111	—0,6435	—0,0013	0,866	0,0024
0,20	0,250	—0,5895	—0,0110	0,7848	0,0163
0,30	0,428	—0,5320	—0,0300	0,6749	0,0543
0,40	0,667	—0,4849	—0,0551	0,5665	0,1119
0,50	1,000	—0,4271	—0,1134	0,4644	0,1964
0,60	1,50	—0,3381	—0,2120	0,3513	0,3404
0,70	2,33	—0,2357	—0,4016	0,2408	0,5402
0,80	4,00	—0,1592	—0,6313	0,1573	0,7905
0,90	9,00	—0,0711	—1,1720	0,0694	1,3247
0,95	19,00	—0,034	—1,6914	0,0328	1,8207
0,97	32,33	—0,0170	—2,0957	0,0166	2,2040
0,98	49,00	—0,011	—2,3342	0,0107	2,5080
0,99	99,00	—0,0044	—2,7811	0,0045	2,8580
1,00	0	0	—3,24*	0,000	3,280*

* Экстраполяция.

Значения A_2 найдены графическим интегрированием по уравнению:

$$A_2 = -\int_0^x \frac{x}{1-x} dA_1, \tag{8}$$

так как величины A_1 и A_2 связаны соотношением парциальных величин.

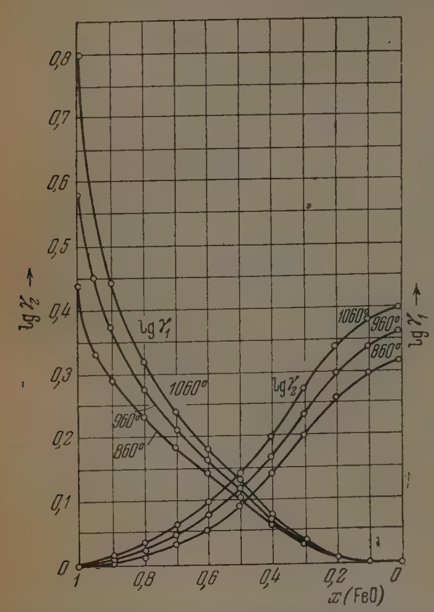


Рис. 4. Зависимость коэффициентов активностей FeO и MgO от состава при 860, 960 и 1060°

Интегрирование проводили от предельного значения A_1 при $x=0$, в этих условиях начальное значение A_2 равно нулю. Величины A_2 далее использованы для нахождения средних коэффициентов B_2 для всех трех величин $\lg \gamma_2$ при данном x.

Значения величин A_1, B_1, A_2, B_2 даны в табл. 3. Значения коэффициентов активностей второго компонента (MgO) даны в табл. 4, а ход зависимости $\lg \gamma_1$ и $\lg \gamma_2$ при различных температурах от молярной доли закиси железа изображен на рис. 4.

В табл. 5 даны значения активностей компонентов твердого раствора FeO — MgO при 860, 960 и 1060°.

Уравнения (5) и (7) одновременно служили для подсчета парциальных теплот растворения $\overline{Q}_1$ и $\overline{Q}_2$ для FeO и MgO в твердых растворах постоянного состава. Полная теплота смешения чистых FeO и MgO получена по уравнению парциальных величин:

$$Q = x\overline{Q}_1 + (1-x)\,\overline{Q}_2. \tag{9}$$

Парциальные и полная теплоты смешения отрицательны при всех концентрациях. Значения этих величин даны в табл. 6, а ход их зависимости от x изображен на рис. 5.

Парциальные энтропии смешения вычислены по уравнению

$$\Delta\overline{S}_i = \overline{S}_i - S_i^0 = \frac{\overline{Q}_i}{T} - R \ln a_i\,. \tag{10}$$

Они оказались практически не зависимыми от температуры, так как зависимость от температуры члена $\frac{\overline{Q}_i}{T}$ компенсировалась зависимостью от температуры выражения $R \ln a_i$. Ход зависимости парциальных энтропий смешения от состава сложный (рис. 6).

Полная энтропия смешения вычислена по уравнению

$$\Delta S = x\Delta\overline{S}_1 + (1-x)\Delta\overline{S}_2. \tag{11}$$

Зависимость полной энтропии смешения от молярной доли закиси железа изображена на рис. 6.

Таблица 4

Значения коэффициентов активностей $\lg \gamma_2$ (MgO), отнесенных к чистой MgO, до сглаживания и после сглаживания

x	$\lg\gamma_2$ 860°		$\lg\gamma_2$ 960°		$\lg\gamma_2$ 1060°	
	несглаж.	сглаж.	несглаж.	сглаж.	несглаж.	сглаж.
1,00	0,426	0,438	0,687	0,661	0,850	0,862
0,99	0,406	0,407	0,604	0,601	0,771	0,771
0,98	0,389	0,376	0,541	0,545	0,684	0,692
0,97	0,370	0,357	0,499	0,504	0,624	0,632
0,95	0,336	0,331	0,453	0,450	0,545	0,553
0,90	0,294	0,291	0,372	0,374	0,446	0,446
0,80	0,236	0,234	0,277	0,278	0,317	0,317
0,70	0,188	0,186	0,214	0,214	0,238	0,239
0,60	0,160	0,154	0,166	0,168	0,177	0,181
0,50	0,105	0,105	0,111	0,112	0,121	0,119
0,40	0,062	0,063	0,066	0,067	0,072	0,071
0,30	0,027	0,026	0,029	0,030	0,032	0,032
0,20	0,007	0,007	0,008	0,007	0,009	0,008
0,10	0,0012	0,0012	0,0013	0,0013	0,002	0,0014
0,05	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,000	0,0003
0,02	0,0001	—	0,0000	—	0,0000	—
0,01	0,0001	—	0,0000	—	0,000	—
0,00	0,000	—	0,000	—	0,000	—

Таблица 5

Активности компонентов твердого раствора FeO—MgO

x	$\lg a_1$			$\lg a_2$		
	860°	960°	1060°	860°	960°	1060°
0,0	— ∞	— ∞	— ∞	±0,0000	±0,0000	±0,0000
0,01	—1,682	—1,635	—1,595	—0,0040	—0,0040	—0,0040
0,02	—1,383	—1,336	—1,297	—0,0090	—0,0090	—0,0090
0,05	—0,990	—0,945	—0,904	—0,0220	—0,0220	—0,0220
0,10	—0,701	—0,657	—0,617	—0,0450	—0,0445	—0,0440
0,20	—0,433	—0,392	—0,356	—0,0900	—0,0895	—0,0890
0,30	—0,317	—0,279	—0,247	—0,129	—0,125	—0,123
0,40	—0,258	—0,225	—0,195	—0,158	—0,155	—0,151
0,50	—0,213	—0,183	—0,157	—0,196	—0,188	—0,182
0,60	—0,168	—0,145	—0,124	—0,244	—0,229	—0,216
0,70	—0,122	—0,105	—0,091	—0,336	—0,308	—0,284
0,80	—0,080	—0,0690	—0,0590	—0,465	—0,420	—0,382
0,90	—0,0360	—0,0320	—0,0280	—0,709	—0,626	—0,554
0,95	—0,0195	—0,0170	—0,0150	—0,910	—0,851	—0,798
0,97	—0,0115	—0,0100	—0,0090	—1,165	—1,019	—0,899
0,98	—0,0080	—0,0070	—0,0060	—1,323	—1,154	—1,007
0,99	—0,0040	—0,0035	—0,0030	—1,593	—1,399	—1,229
1,00	±0,0000	±0,0000	±0,0000	— ∞	— ∞	— ∞

Были вычислены также избыточные энтропии смешения, которые равны избытку парциальной энтропии над приростом парциальной энтропии в идеальном растворе:

$$\Delta S_{i\,\text{изб}} = \Delta \overline{S}_i - \Delta S_{i\,\text{ид}} = \Delta \overline{S}_i + 4{,}574 \lg x_i. \qquad (12)$$

Эти величины характеризуют отклонение раствора от состояния статистического хаоса. Они отрицательны, т. е. указывают на наличие элементов упорядочения в твердом растворе FeO — MgO. Избыточная по сравнению с идеальной энтропия смешения определена по уравнению

$$\Delta S_{\text{изб}} = x\Delta \overline{S}_{1\,\text{изб}} + (1 - x)\Delta \overline{S}_{2\,\text{изб}}. \qquad (13)$$

На рис. 6 изображена зависимость избыточных энтропий смешения от состава раствора.

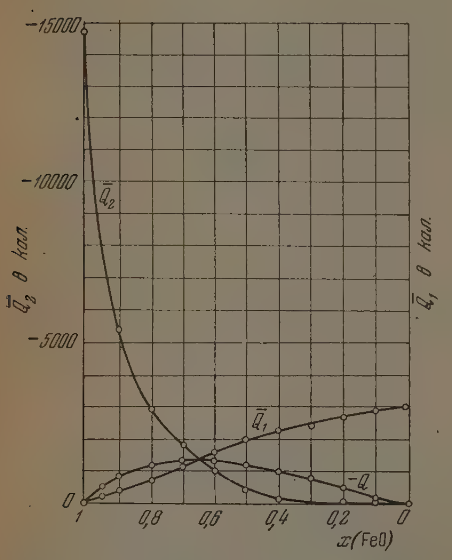


Рис. 5. Парциальная и полная теплоты смешения твердого раствора FeO—MgO

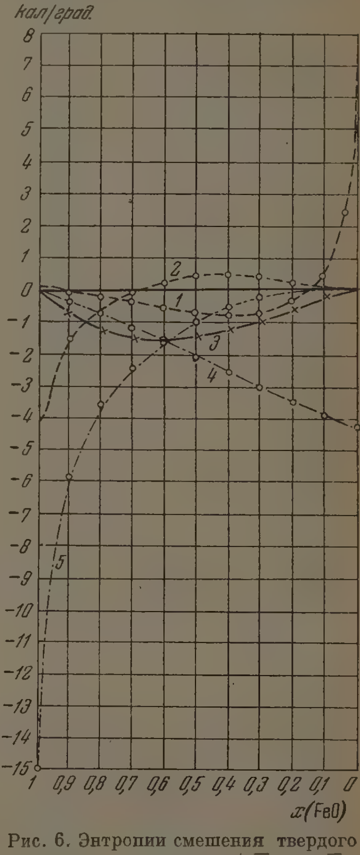


Рис. 6. Энтропии смешения твердого раствора FeO—MgO: *1* — $\Delta\overline{S}_1$; *2* — $\Delta\overline{S}_2$; *3* — $\Delta S_{\text{изб}} = \Delta S - \Delta S_{\text{ид}}$; *4* — $\Delta\overline{S}_1 - \Delta\overline{S}_{1,\text{ид}}$; *5* — $\Delta\overline{S}_2 - \Delta\overline{S}_{2,\text{ид}}$

Особенностью в термодинамических свойствах твердого раствора FeO — MgO оказалось то, что данный раствор имеет положительное отклонение, которое растет с ростом температуры, так как парциальные теплоты растворения отрицательны. Это необычно для растворов с положительным отклонением.

Наличие положительного отклонения увязывается с изменением постоянной решетки *a* для твердого раствора FeO — MgO в ходе восстановления твердого раствора по мере изменения его состава, которое показывает значительное расширение решетки по сравнению с аддитивной.

Таблица 6

Парциальные и полная теплоты смешения FeO — MgO в $\frac{кал}{моль}$

x	$\overline{Q}_1$	$\overline{Q}_2$	Q	x	$\overline{Q}_1$	$\overline{Q}_2$	Q
0,00	—3030	0,0	0,0	0,60	—1550	— 970	—1320
0,01	—3030	0,0	— 30,3	0,70	—1080	— 1840	—1310
0,02	—3020	0,0	— 60,5	0,80	— 730	— 2890	—1160
0,05	—3000	— 0,9	— 159	0,90	— 325	— 5360	— 829
0,10	—2940	—6	— 299	0,95	— 156	— 8100	— 533
0,20	—2700	—50	— 580	0,97	— 78	— 9580	— 363
0,30	—2430	—137	— 826	0,98	— 51	—11030	— 270
0,40	—2220	—252	—1140	0,99	— 12	—12720	— 147
0,50	—1950	—472	—1210	1,00	0,0	—14820	0,0

Ю. П. Симановым были определены постоянные решетки a для двух образцов частично восстановленного раствора FeO — MgO. Как видно из рис. 7, решетка смешанных кристаллов расширена по сравнению с аддитивной. Формально этот факт можно трактовать как приближение связи в FeO при растворении его в MgO к чисто электростатической, что вызывает увеличение расстояния Fe—O, а может быть и среднего расстояния Me—O в смешанном кристалле по сравнению с аддитивным.

Сопоставляя этот факт с наличием положительного отклонения в твердом растворе FeO—MgO, мы устанавливаем ослабление связи Fe—O при возрастании расстояния между ними. Остается неясным, как это увязать с выделением тепла при образовании твердого раствора FeO—MgO.

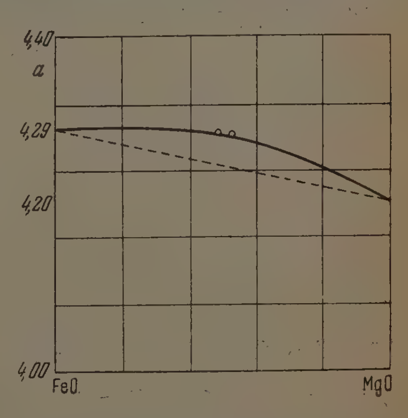


Рис. 7. Изменение постоянной решетки a для смешанных кристаллов FeO—MgO

О границах фазового поля вюстита, содержащего MgO

Используя кривые зависимости константы равновесия восстановления от валового состава конденсированных фаз, можно получить данные о содержании кислорода в закисной фазе железа, содержащей MgO и находящейся в равновесии с металлическим железом. Для этого мы нашли содержание кислорода в точках пересечения крутых участков кривых (восстановление закисной фазы переменного состава) и пологих участков (восстановление закисной фазы до металлического железа, изображено на рис. 1). В точках пересечения имеется закисная фаза железа с наименьшим содержанием кислорода, точнее, с наибольшим содержанием железа. В табл. 7 собраны полученные таким образом величины.

По данным [6] для чистой закиси железа содержание кислорода, т. е. величина n, в чистом вюстите гораздо выше, чем найденное нами при тех же температурах для растворов FeO—MgO, при этом величина n для чистого вюстита по Даркену растет с повышением температуры, а для вюстита, содержащего MgO, она, по нашим данным, падает с ростом температуры. Падение отношения MgO : FeO приводит к увеличению предельного содержания кислорода в закисной фазе.

Таблица 7

Содержание кислорода в закисной фазе, равновесной с металлическим железом

Состав препарата	*n*-атомов кислорода на атом железа		
	860°	960°	1060°
MgO + 6FeO	—	1,056	1,048
MgO + 4FeO	1,041	1,035	1,030
MgO + 2FeO	1,0115	1,009	1,0055
MgO + FeO	1,0055	1,0028	1,000

Выводы

1. Изучено равновесие восстановления твердого раствора FeO — MgO водородом при 860, 960 и 1060° циркуляционным методом.

2. Дополнительно проведено исследование равновесия восстановления закиси железа водородом при этих же температурах.

3. На основании опытных данных констант равновесия восстановления твердого раствора FeO—MgO различного исходного состава вычислены активности и коэффициенты активностей компонентов твердого раствора FeO — MgO в зависимости от состава и температуры, вычислены парциальные и полная теплоты смешения, парциальные и полная энтропии смешения, а также избыточные энтропии смешения.

4. Особенностью в термодинамических свойствах данного раствора является то, что он имеет положительное отклонение от поведения идеальных растворов, причем это отклонение растет с ростом температуры и парциальные теплоты смешения отрицательны.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schenk, T. Dingmann, Zs. anorg. Chem., 166, 113 1927.
2. Roberts, Merwin, Am. Journ. of Science, 21, 145 1931.
3. N. Bowen, J. Schairer, Am. Journ. of Science, 29 151, 1935.
4. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов и Ю. П. Симанов, Вестник Московского университета, 6, 103, 1949.
5. P. Emmett, I. Shultz, Journ. Am. Chem. Soc., 55, 1376, 1933.
6. L. S. Darken, R. W. Gurry, Journ. Am. Chem Soc., 67, 1398, 1945.

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА*

К. В. Топчиева

Универсальность алюмосиликатных катализаторов для превращений углеводородов, а также длительность и устойчивость их работы при периодической регенерации обусловили широкое применение алюмосиликатов в нефтеперерабатывающей промышленности.

Одним из важных условий эффективности катализатора является величина доступной поверхности катализатора, определяемая по его адсорбционной способности, а также характер распределения пор по их радиусам.

Настоящее сообщение не затрагивает вопросы, связанные с химизмом и природой действия алюмосиликатных катализаторов. В данной работе рассматриваются адсорбционные свойства серии синтетических катализаторов различного состава, полученных совместным смешением свежеосажденных гелей кремневой кислоты и окиси алюминия с последующей термической обработкой смеси [1]. На этой серии алюмосиликатных катализаторов была изучена кинетика превращения индивидуальных углеводородов [2—4] и были вычислены константы скорости, отнесенные к 1 м^2 поверхности, измеренной по изотермам адсорбции паров метилового спирта и различных углеводородов [5].

Изотермы адсорбции паров снимались на вакуумной установке типа весов Мак-Бена. Съемка изотерм производилась при температуре 20°. Перед съемкой изотерм образцы предварительно откачивались при температуре 400° до давления 10^{-6} мм рт. ст. по манометру Мак-Леода. Откачка при нагревании продолжалась до постоянного веса адсорбентов.

Изотермы адсорбции различных паров на этих катализаторах и исходных гелях и являются предметом настоящего сообщения.

Довольно распространенным методом определения величин удельной поверхности пористых адсорбентов, является расчет изотерм адсорбции паров метилового спирта.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены изотермы адсорбции паров метило-

Таблица 1

Состав катализатора в вес. %		Величина уд. пов. по CH_3OH м^2/г		Общий объем пор, см^3/г	Радиус преобл. объема пор. Å
Al_2O_3	SiO_2	S	S'		
10	90	480	292	0,83	27,5
16	84	440	292	0,92	32,5
30	70	500	330	0,71	17,5—25
50	50	460	305	0,61	22,5
72	28	420	180	0,46	17,5—20
100	0	255—300	93	0,31	22,5—27,5
0	100	530	340	0,84	37,5

* Работа доложена на заседании физико-химической секции Химического общества им. Д. И. Менделеева 14. XI. 1951 г.

вого спирта и результаты расчета этих изотерм на алюмосиликатных катализаторах различного состава.

В таблице приведены величины поверхности скелета адсорбента S и полимолекулярной адсорбционной пленки метилового спирта S', образующейся к началу сорбционного гистерезиса *.

S дает величину удельной поверхности, включающую также поверхность мелких пор, доступную небольшим молекулам метилового спирта, а S' — величину поверхности только более крупных пор, вероятно, соответствующую поверхности, доступной более крупным молекулам углеводородов.

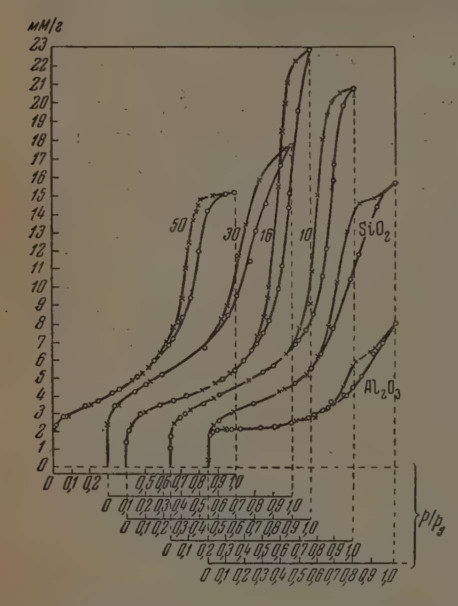


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на алюмосиликатных катализаторах различного состава

Из таблицы видно, что величины S, вычисленные по методу БЭТ, за исключением величин для чистых исходных окислов, практически постоянны для образцов разного состава. Величины S', начиная от чистого SiO_2 и кончая катализатором состава 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2, практически также остаются постоянными, лишь удельная поверхность образца состава 72% Al_2O_3 и 28% SiO_2 и удельная поверхность чистой Al_2O_3 заметно отличаются по своим величинам На рис. 2 приведены кривые распределения объема пор по их радиусам для всех исследованных алюмосиликатных катализаторов. Цифры при кривых на рис. 2 означают процентное содержание окиси алюминия в катализаторе.

Как видно из рисунка, объем преобладающих, в данном случае крупных, пор уменьшается по мере увеличения процентного содержания окиси алюминия в катализаторе. Следует заметить, что в ряде случаев определение удельной поверхности по изотерме адсорбции паров метилового спирта может оказаться мало показательным и при изучении катализаторов превращения углеводородов более правильно давать адсорбционную характеристику по соответствующим углеводородам, либо по веществам, близко сходным с ними по геометрической структуре углеродного скелета и размерам молекулы. В связи с этим мы определяли величины доступной поверхности катализаторов также и по изотермам адсорбции паров углеводородов. В табл. 2 представлены величины удельных поверхностей тех же катализаторов, определенные по изотермам адсорбции паров бензола и циклогексена.

На рис. 3 и 4 представлены изотермы адсорбции бензола и циклогексена на алюмосиликатных катализаторах разного состава. Как видно из этих рисунков, изотермы бензола и циклогексена имеют совершенно иную форму, нежели изотермы метилового спирта. Уже в начальной области изотермы имеют прямолинейный подъем, продолжающийся вплоть до области капиллярной конденсации. Предел насыщения наступает

* Величина S определялась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера [6], а величина S' — по термодинамическому методу капиллярной конденсации А. В. Киселева [7].

Таблица 2

Состав катализатора в вес. %		Бензол				Циклогексен		
Al_2O_3	SiO_2	уд. пов. м²/г		радиус преобл. объема пор, Å	общ. объем пор. см³/г	уд. пов. м²/г		общ. объем пор. см³/г
		S	S'			S	S'	
10	90	370	290	32	0,83	535	—	—
16	84	320	295	42	0,94	465	—	0,80
30	70	300	270	17—25	0,69	670	300	0,75
50	50	430	280	20—27	0,60	690	270	0,72
72	28	315	220	22	0,54	580	282	0,67
100	0	160	122	22	0,34	570	—	0,51
0	100	372	280	30	0,58	530	304	0,52

фактически уже при p/p_s* = 0,7—0,8, что связано с бо́льшим размером молекул бензола и циклогексена по сравнению с молекулами метилового спирта, благодаря чему и петля гистерезиса смещается влево. На рис. 5 и 6 дана зависимость распределения объема пор по значениям радиусов от состава алюмосиликатных катализаторов, вычисленная рис. 5 — по бензолу, рис. 6 — по циклогексену.

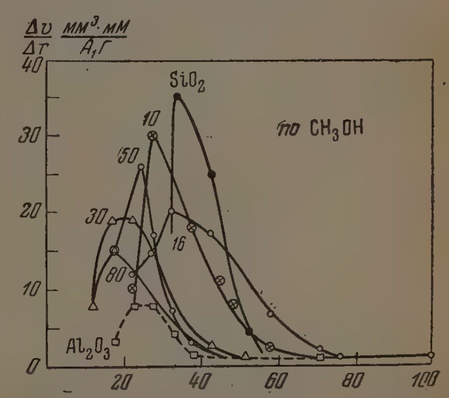


Рис. 2. Распределение объема пор по значениям их эффективных радиусов, вычисленное по метиловому спирту

Необходимо заметить, что последовательное расположение кривых по составу катализаторов, характеризующих распределение объемов пор, то же, что и для спирта, т. е. наибольший объем пор имеет силикагель и алюмосиликатные катализаторы, содержащие небольшой процент окиси алюминия, наименьший — окись алюминия. Изотермы бензола и циклогексена (рис. 3 и 4) по форме кривых внешне сходны между собой. Однако при внешнем сходстве изотерм при их съемке был замечен ряд особенностей принципиального значения. В случае циклогексена обнаружена невоспроизводимость изотерм во времени при неоднократном повторении цикла насыщения до p/p_s = 1, и только длительное соприкосновение паров циклогексена с катализаторами при предельном насыщении при температуре опыта привело к полной воспроизводимости при малых p/p_s ветвей десорбции и адсорбции **. Было замечено, что совпадение ветвей адсорбции и десорбции при малых p/p_s достигается легче для образцов с малым содержанием окиси алюминия.

Далее, в случае адсорбции циклогексена на алюмосиликатах и окиси алюминия получен повышенный общий объем пор по сравнению с объемом пор, вычисленным по изотермам адсорбции паров бензола и метилового спирта, несмотря на то, что окись алюминия более мелкопористая, чем силикагель, а размер молекул метилового спирта меньше, чем молекул циклогексена.

---

* p — упругость пара, p_s — упругость насыщенного пара.

** В снятии изотерм адсорбции паров циклогексена принимала участие дипломница И. Пацевич.

В табл. 3 приведены данные по общему объему пор и объему монослоя, вычисленные по изотермам адсорбции метилового спирта, бензола и циклогексена. При расчете объемов принималась плотность жидкости при температуре опыта.

Таблица 3

Состав катализатора в вес. %		Общий объем пор (см³/г(V_1))			Объем монослоя см³/г (V_2)			$V_1 - V_2 = \Delta V$		
Al_2O_3	SiO_2	CH_3OH	C_6H_6	C_6H_{10}	CH_3OH	C_6H_6	C_6H_{10}	CH_3OH	C_6H_6	C_6H_{10}
—	100	0,84	0,57	0,52	0,13	0,17	0,24	0,71	0,4	0,28
10	90	0,83	0,83	—	0,13	0,18	0,25	0,70	0,65	0
16	84	0,92	0,94	0,8	0,11	0,15	0,22	0,81	0,79	0,76
30	70	0,71	0,69	0,75	0,13	0,21	0,31	0,58	0,44	0,43
50	50	0,61	0,60	0,72	0,12	0,20	0,32	0,49	0,40	0,40
72	28	0,46	0,54	0,67	0,09	0,15	0,27	0,57	0,39	0,40
Al_2O_3	—	0,31	0,34	0,51	0,07	0,07	0,26	0,24	0,27	0,26

Из данных таблицы видно, что рассчитанный таким образом объем монослоя в случае адсорбции циклогексена значительно больше, чем в случае адсорбции бензола, несмотря на сходство геометрической структуры и близость размеров молекул.

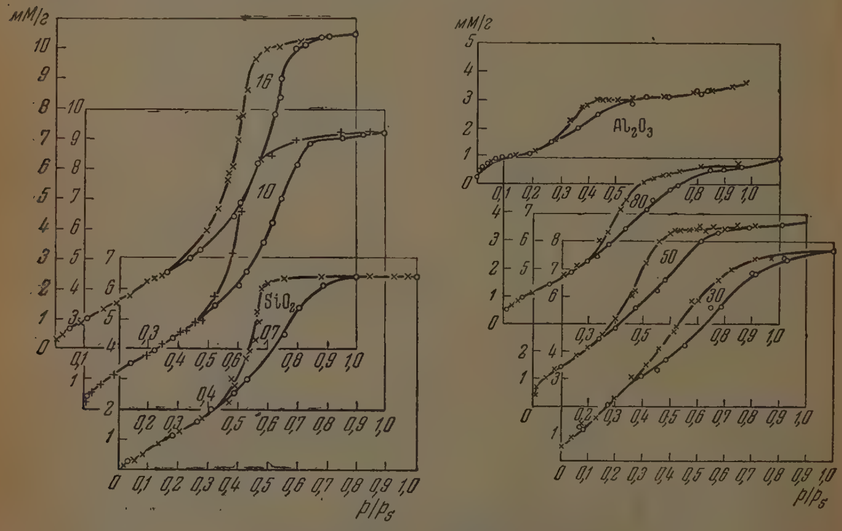
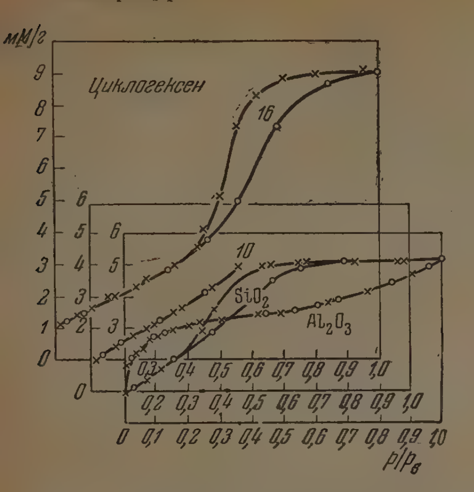


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола на алюмосиликатных катализаторах различного состава

Постоянство ΔV — разности между общим объемом пор и объемом пор монослоя для алюмосиликатов и чистой окиси алюминия также свидетельствует о том, что уплотнение происходит главным образом за счет монослоя и тем больше, чем богаче образец окисью алюминия.

На рис. 7 представлена зависимость отношения объема занятого монослоем циклогексена к объему монослоя, занятого бензолом, от процентного содержания окиси алюминия в образце.

Эти данные позволяют предполагать, что молекулы циклогексена в монослое имеют более плотную упаковку, нежели в жидкости при той же температуре.



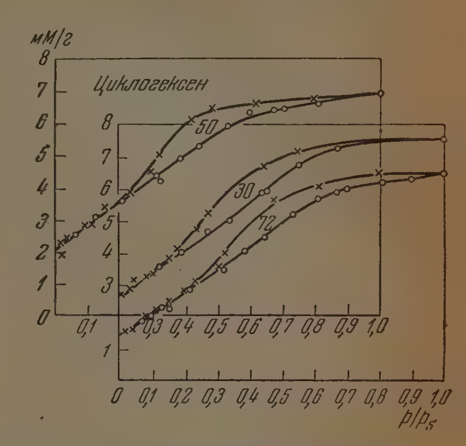


Рис. 4. Изотермы адсорбции циклогексена на алюмосиликатных катализаторах разного состава

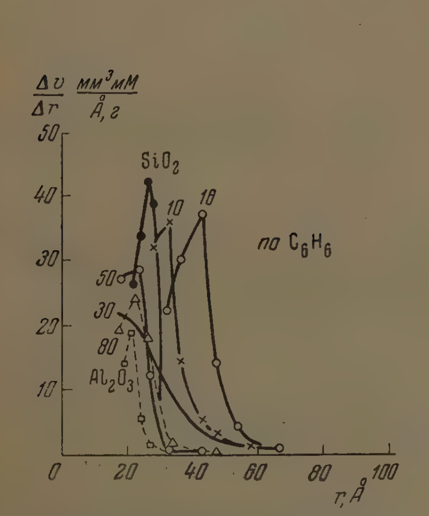


Рис. 5. Распределение объемов пор по значениям их эффективных радиусов, вычисленное по адсорбции бензола. Цифры при кривых означают процентное содержание окиси алюминия в катализаторе

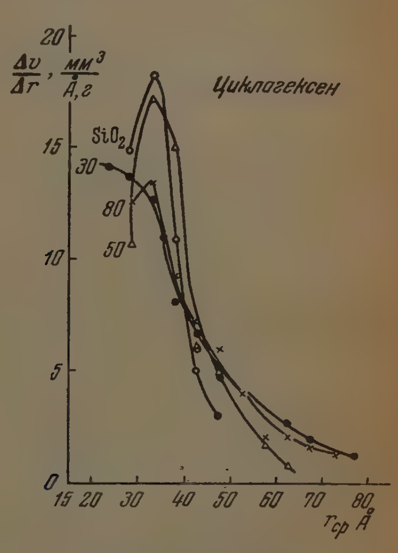


Рис. 6. То же, как на рис. 5, но по адсорбции циклогексена

Различное поведение молекул бензола и циклогексена в процессе адсорбции на алюмосиликатах можно объяснить наличием одной двойной связи; вероятно, молекулы циклогексена при адсорбции ориентируются двойной связью к поверхности катализатора, что приводит к их более плотной упаковке в монослое. Замеченные нами явления при адсорб-

ции циклогексена, а именно: несходимость изотерм, более плотная упаковка молекул циклогексена в монослое, чем молекул бензола и метилового спирта (табл. 3), а также и то, что константа Брунауэра, пропорциональная теплоте адсорбции в первом слое, для циклогексена на порядок больше, нежели у бензола *, позволяют думать, что мы имеем дело с хемосорбцией, доля которой в общей адсорбции увеличивается по мере возрастания содержания окиси алюминия в образце. Уточнение этого положения представляет несомненный интерес для катализа.

А. В. Киселев с сотрудниками [7—9], исследуя изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагелях различных структурных типов и на некоторых алюмосиликатах **, показал, что изотермы в абсолютных координатах совпадают в адсорбционной области вплоть до начала капиллярной конденсации, независимо от структуры и состава образцов. Эти данные позволили авторам сделать вывод о том, что физическая адсорбция паров метилового спирта мало чувствительна, лежат ли под поверхностными гидроксильными группами и атомами кислорода атомы кремния или атомы алюминия, способные в структуре заменять атомы кремния.

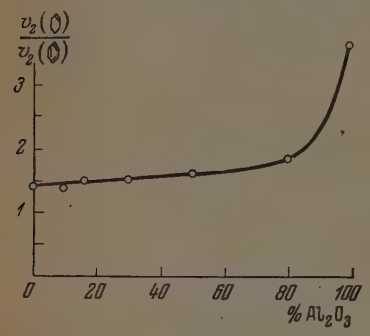


Рис. 7. Зависимость отношения объема, занятого монослоем циклогексена, к объему монослоя, занятого бензолом, от процентного содержания окиси алюминия в образце

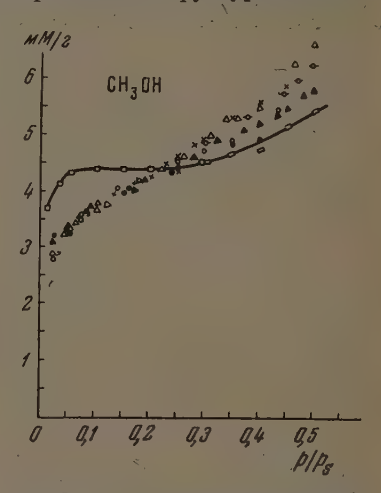


Рис. 8. Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для алюмосиликатных катализаторов разного состава

Представлялось интересным вычислить абсолютные изотермы адсорбции для алюмосиликатных катализаторов различного состава, включая и исходные окислы, не только по метиловому спирту, но и по бензолу и циклогексену, проведя аффинное преобразование кривых (изотерм адсорбции), изменяя масштаб по осям координат.

Полученные данные позволили бы нам, во-первых, на большом числе образцов алюмосиликатных катализаторов и их исходных окислах исследовать аффинность не только по метиловому спирту, но и по углеводородам; и, во-вторых, проверить влияние хемосорбции на аффинность изотерм для катализаторов разного состава.

На рис. 8, 9 и 10 представлены абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта, бензола и циклогексена на всей серии исследуемых образцов.

Из кривых видно, что для алюмосиликатов разного состава и силикагеля изотермы действительно аффинны в случае адсорбции паров метило-

* Среднее значение константы Брунауэра для бензола равно ~ 12, для циклогексана ~ 134.

** Состав алюмосиликатов в статье не приводится.

вого спирта вплоть до начала капиллярной конденсации. Исключение составляет чистая окись алюминия, дающая совершенно иной ход изотермы, нежели алюмосиликаты и силикагель. Для окиси алюминия резкое различие начинается уже в начальной области изотермы и продолжается вплоть до начала капиллярной конденсации. Повидимому, в этом случае, помимо природы адсорбента, имеет значение и его пористость, так как окись алюминия оказалась более мелкопористой, чем алюмосиликаты и силикагель. Какой из этих факторов влияет в большей степени, если адсорбция в основном физическая, сказать трудно, так как до сих пор не удалось получить крупнопористой окиси алюминия. Различие в абсолютных изотермах выступает более ярко для углеводородов (рис. 9 и 10).

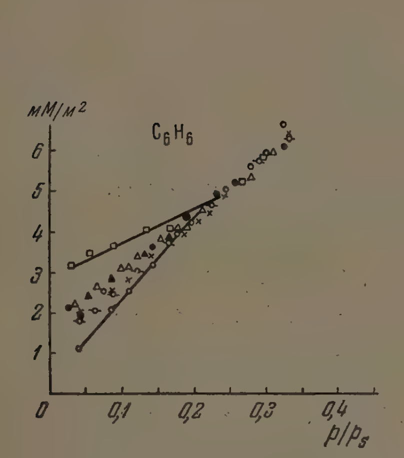


Рис. 9. То же, что на рис. 8, но для паров бензола

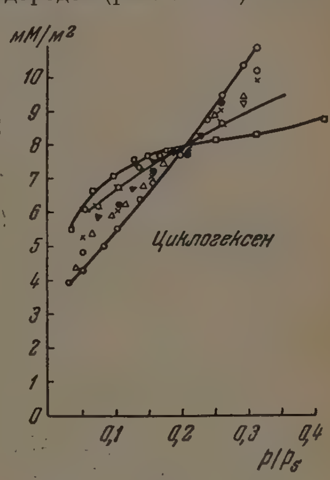


Рис. 10. То же, что на рис. 8, но для паров циклогексена

В случае адсорбции бензола не только окись алюминия, но и силикагель резко отличаются от алюмосиликатов, и их кривые не могут быть совмещены аффинным преобразованием координат. Хорошее совмещение изотерм имеет место для катализаторов 50/50 и 72/28, с одной стороны, и 30/70 и 16/84 — с другой, и между собой эти пары изотерм отличаются незначительно. Катализатор 10/90 занимает промежуточное положение между ними. Таким образом, в случае адсорбции углеводородов при 20° состав адсорбента и его пористость играют уже определенную роль. Еще резче это различие проявилось для циклогексена (рис. 10), где абсолютные изотермы не совмещаются не только для исходных окислов, но и для некоторых алюмосиликатов.

Таким образом, наши исследования показывают, что в случае адсорбции паров метилового спирта на алюмосиликатных катализаторах различного состава и исходном силикагеле изотермы адсорбции аффинны вплоть до капиллярной конденсации. В области капиллярной конденсации расхождение резкое, и порядок распределения абсолютных изотерм по оси адсорбции различных катализаторов сохраняется тот же, как и в случае распределения величины объемов по их радиусам (рис. 2). Изотермы адсорбции на алюмосиликатах и силикагеле не аффинны изотермам адсорбции на окиси алюминия, которая уже с самого заполнения монослоя идет значительно выше остальных изотерм, в области же капиллярной конденсации занимает соответствующее ее пористости место. Вряд ли можно объяснить отсутствие аффинности у окиси алюминия с алюмосиликатами и силикагелем только их различной пористой струк-

турой, вероятно, это различие объясняется также и различным химическим составом адсорбента.

Более заметно это различие выступает в случае адсорбции углеводородов, где несходимость абсолютных изотерм бензола наблюдается не только для окиси алюминия, но и для силикагеля, а в случае циклогексена и для некоторых алюмосиликатов.

Таким образом, исследование аффинности изотерм на алюмосиликатных катализаторах различного состава и на исходных гелях (окиси алюминия и окиси кремния) в случае физической адсорбции (метиловый спирт и бензол) показывает, что химическая природа адсорбента имеет большое значение, и не безразлично лежат ли под адсорбированными молекулами метилового спирта гидроксилы окиси алюминия, силикагеля или алюмосиликата.

В случае же циклогексена химическая природа адсорбента играет еще большее значение.

Выводы

1. Сняты изотермы адсорбции паров метилового спирта, бензола и циклогексена на алюмосиликатных катализаторах различного состава.

2. Показано: а) что величины удельных поверхностей, вычисленные по изотермам адсорбции паров метилового спирта методом Брунауэра, за исключением величин для чистых исходных окислов, практически постоянны для образцов разного состава: б) величины поверхности, вычисленные методом капиллярной конденсации по А.В. Киселеву, начиная от чистого SiO_2 и кончая катализатором состава 50/50, практически также остаются постоянными, лишь удельная поверхность образца состава 72/28 и удельная поверхность чистой Al_2O_3 заметно отличаются по своим величинам; в) эффективные радиусы преобладающих пор лежат в довольно узком интервале от 20—40 Å. Объем преобладающих крупных пор уменьшается по мере увеличения процентного содержания окиси алюминия в катализаторе.

3. Величина поверхности, определенная по бензолу, несколько меньше, чем в случае метилового спирта и циклогексена, и сохраняет примерно одно и то же значение в широком интервале концентраций окиси алюминия. Величины поверхности, определенные по методу капиллярной конденсации, также сохраняют свой прежний ход и совпадают с величинами поверхности паров метилового спирта и циклогексена тем же методом.

4. Показано, что в случае адсорбции циклогексена завышенный общий объем пор по сравнению с объемом пор, вычисленным по изотермам адсорбции бензола, объясняется уплотнением монослоя — плотной упаковкой молекул циклогексена в монослое, нежели в жидкости при той же температуре. Высказано предположение, что более плотная упаковка молекул циклогексена в монослое происходит вследствие ориентации молекул циклогексена к поверхности катализатора двойной связью. Уплотнение молекул циклогексена происходит в тем большей степени, чем богаче образец окисью алюминия. Замеченные нами явления при адсорбции циклогексена позволяют высказать предположение о наличии хемосорбции, что представляет несомненный интерес для катализа.

5. Вычислены абсолютные изотермы адсорбции метилового спирта, бензола и циклогексена на алюмосиликатных катализаторах различного состава, включая и исходные окислы.

6. Показано, что: а) в случае адсорбции метилового спирта изотермы аффинны для алюмосиликатов и окиси кремния; исключение составляет чистая окись алюминия, дающая совершенно иной ход абсолютной изотермы, нежели алюмосиликаты и силикагель; б) в случае адсорбции бензола не только окись алюминия, но и силикагель резко отличаются от алюмосиликатов и соответствующие им изотермы не могут быть совмещены аффинным преобразованием координат; абсолютные изотермы для

алюмосиликатов отличаются незначительно; в) в случае адсорбции циклогексена абсолютные изотермы не аффинны не только для исходных окислов, но и для некоторых алюмосиликатов.

7. Высказана точка зрения, что неаффинные изотермы циклогексена объясняются значительным влиянием химического состава адсорбентов на адсорбцию непредельных углеводородов.

Автор выражает глубокую благодарность Г. М. Панченкову и А. П. Баллод за ценные замечания при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков и К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, 2, 39, 1946.
2. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, 11, 133, 1948.
3. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109, 1950.
4. К. В. Топчиева, Ш. Батталова и Г. М. Панченков, ДАН, 78, 501, 1951.
5. К. В. Топчиева, ДАН, 80, 635, 170, 1951.
6. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, I, ГИИЛ, Москва, 1948.
7. А. В. Киселев. Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947.
8. Н. Н. Авгуль, М. В. Гурьев, О. М. Джигит, В. П. Древинг и А. В. Киселев, ДАН, 77, 77, 1951.
9. А. В. Киселев и Н. М. Камакин, ДАН, 80, 393, 1951.

РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская

Исследование распада перекиси бензоила в различных условиях в последние годы привлекло к себе внимание многих исследователей. Уже давно было установлено, что распад перекиси бензоила в растворе приводит к образованию продуктов соединения осколков перекиси с различными молекулярными группами, отщепленными от растворителя.

Так, например, один из первых исследователей этих реакций С. П. Гамбарьян [1, 2] показал, что распад перекиси бензоила в присутствии вторичных аминов приводит к образованию бензойной кислоты и о-бензоил-N, N-дифенил-гидроксиламина в соответствии со стехиометрическим уравнением

$$(C_6H_5COO)_2 + HNR_2 \rightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COONR_2.$$

Позже в работе [3] показано, что в большинстве растворителей распад перекиси бензоила приводит к большему числу продуктов реакции.

Кинетика распада перекиси бензоила впервые исследовалась С. Н. Каменской и С. С. Медведевым [4], которые пашли, что эта реакция пртекает приблизительно по первому порядку и с разной скоростью в бензоле и в смеси бензола и винилацетата. В дальнейшем кинетика распада перекиси бензоила в различных растворителях сделалась предметом исследований целого ряда авторов.

В настоящее время с несомненностью установлено, что термический распад перекиси бензоила приводит к образованию свободных радикалов, способных инициировать различные цепные реакции. В частности, установлено, что сам распад перекиси бензоила во многих растворителях протекает, как цепная реакция [5, 6].

Первичными продуктами распада перекиси могут быть бензоатные и фенильные радикалы, которые, вступая в реакцию с молекулами растворителя или добавок, приводят к образованию различных конечных продуктов. Определение выхода бензойной кислоты и двуокиси углерода — основных продуктов распада перекиси бензоила, наряду с измерениями кинетики распада, позволяет получить интересные сведения о механизме как первичного распада, так и вторичных реакций, а также о реакционной способности свободных радикалов и валентнонасыщенных молекул.

Проведение опытов и аналитическая методика

Перекись бензоила (продажный продукт) очищалась растворением в хлороформе и осаждением из раствора метиловым спиртом. Перекись, тщательно промытая на стеклянном фильтре метиловым спиртом, высушивалась в высоком вакууме.

Все опыты проводились в условиях полного отсутствия кислорода воздуха. Освобождение раствора перекиси бензоила от воздуха и заполнение ампул производилось в приборе, представляющем систему ампул (рис. 1). Раствор перекиси через трубку A вливался в ампулу B, после чего трубка A запаивалась. Раствор в B замораживался жидким воздухом, и вся система откачивалась до высокого вакуума. Затем при закрытом кране C раствор оттаивался и снова замораживался. Кран C открывался и аппаратура откачивалась. Эта операция повторялась три раза, после чего система ампул отпаивалась в D. Раствор разливался по малым ампулам E, и перетяжки, соединяющие их с большой ампулой, перепаивались. Количество раствора в ампулах E определялось по весу. Остаток в ампуле анализировался на содержание перекиси.

Ампулы выдерживались в термостате в течение некоторого времени, после чего в них опеределялось содержание перекиси, бензойной кислоты в двуокиси углерода. Анализ производился следующим образом: запаянная ампула A через оттянутый конец, предварительно надрезанный напильником, посредством вакуумной резиновой

трубки присоединялась к аппаратуре для манометрического определения двуокиси углерода (рис. 2). Прибор откачивался до высокого вакуума. Затем при закрытом кране B кончик ампулы обламывался внутри резиновой трубки. Растворитель вместе с двуокисью углерода перегонялся в сосуд C, охлажденный жидким воздухом, после чего ампула отпаивалась в точке D. Далее двуокись углерода перегонялась в ловушку E, охлажденную жидким воздухом, при этом сосуд C охлаждался сухим льдом. Если растворитель не замерзал при температуре сухого льда (этилацетат), то отделение двуокиси углерода от растворителя производилось посредством «фракционированной» перегонки. Для этого ловушка E заполнялась смесью сухого льда с ацетоном. При легком нагревании сосуда C и открытом кране B двуокись углерода перегонялась в ловушку E, а растворитель конденсировался в холодильнике F и стекал в сосуд C. Далее при закрытом кране B и откры-

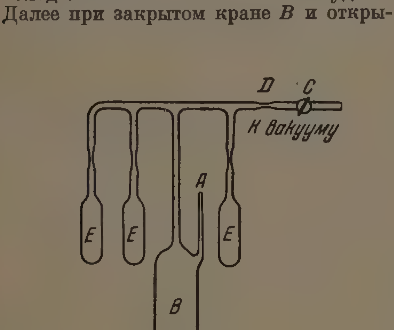




Рис. 1

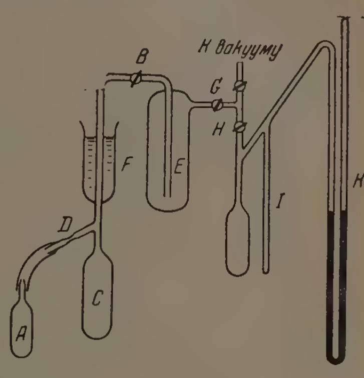


Рис. 2

тых кранах G и H двуокись углерода конденсировалась в тонкой запаянной снизу трубке I. Затем кран G закрывался, и трубка I погружалась в смесь сухого льда с ацетоном. Показания манометра K определялись только давлением двуокиси углерода, так как упругостью паров органических растворителей при температуре сухого льда можно пренебречь. Объем до крана H определялся при помощи калиброванного сосуда.

В некоторых опытах количество образовавшейся двуокиси углерода определялось также весовым методом по привесу поглотительных трубок, наполненных аскаритом. Оба метода дали совпадающие результаты.

Сухой остаток в ампуле после перегонки растворителя и двуокиси углерода растворялся в бензоле и анализировался на содержание перекиси и бензойной кислоты.

Перекись определялась иодометрически по следующей методике: к навеске раствора (2—8 г) добавлялась уксусная кислота до образования гомогенной системы (7—12 мл) и 3—4 капли воды. Жидкость освобождалась от воздуха добавлением небольшого количества мелко раздробленного сухого льда. После чего к жидкости добавлялось 0,4—1 мл свежеприготовленного концентрированного раствора иодистого калия. Через 6—7 мин. к раствору прибавлялось 30—50 мл воды, и иод титровался гипосульфитом до исчезновения окраски бензольного слоя. После разбавления водой и во время титрования в раствор добавлялось немного сухого льда.

Бензойная кислота определялась ацидометрически: к навеске раствора прибавлялась вода ($\simeq 10$ мл), и кислота титровалась едким натром (0,05 N) в присутствии бромтимола синего.

При распаде перекиси в присутствии виниловых соединений определялось количество образовавшегося полимера. Для этого навеска раствора, содержащего полимер, освобождалась в вакууме от растворителя. Зная вес сухого остатка и содержание в нем перекиси и бензойной кислоты, можно было определить количество образовавшегося полимера.

Для спектрального исследования полимера необходимо было отделить его от всех примесей. С этой целью сухой остаток, содержащий обычно низкомолекулярный полимер в количестве 0,2—0,5 г и примерно такое же количество неразложившейся перекиси, растворялся в бензоле, к раствору добавлялась уксусная кислота и раствор иодистого калия. Выделившийся иод обесцвечивался гипосульфитом, после чего уксусная кислота нейтрализовывалась едким натром. Бензольный слой, содержащий полимер, отделялся от водного и многократно промывался водой, затем высушивался гранулированным хлористым кальцием. Бензол отгонялся от полимера в высоком вакууме при легком нагревании.

Полученные результаты

Кинетика распада перекиси бензоила. В табл. 1 и 2 приведены начальные скорости распада перекиси бензоила в некоторых растворителях и в присутствии добавок виниловых соединений. Скорость распада представлена в виде доли распада за минуту. Так как доля распавшейся перекиси составляла 0,1—0,25, то приведенные в таблицах цифры близки к константам первого порядка, выраженным в мин.$^{-1}$ (табл. 1).

Таблица 1

Распад перекиси бензола в различных растворителях при 75°

Растворитель	Концентрация перекиси моль/л	Скорость распада, $\frac{\text{доля расп.}}{\text{мин.}} \cdot 10^4$	$\frac{БК}{\Delta ПБ}$	$\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$
Бензол	0,00185	11	0,00	1,0
»	0,0185	14	0,09	0,85
»	0,185	16	0,16	0,72
Четыреххлористый углерод	0,185	12	—	0,90
Дифенилметан	0,185	12	0,30	0,54
Дибутилфталат	0,185	15	0,22	0,72
1,2,4-Триметилбензол	0,185	19	0,51	0,29
Ацетон	0,185	34	0,36	0,63
Уксусная кислота	0,00185	11	—	—
» »	0,185	60	0,80	0,50
Этилацетат	0,00185	12	0,45	0,51
»	0,0185	51	0,42	0,51
»	0,185	90	0,45	0,51

Примечание. Добавки виниловых соединений снижают скорость распада.

Как видно, скорость распада изменяется в довольно широких пределах. Характерно уменьшение константы первого порядка при уменьшении концентрации перекиси. При концентрации 0,00185 моль/л скорости распада в бензоле, этилацетате и уксусной кислоте выравниваются, тогда как при концентрации 0,185 моль/л скорость распада в этилацетате приблизительно в 7 раз, а в уксусной кислоте почти в 4 раза больше, чем в бензоле.

В растворе бензола это явление обнаруживается нерезко и только при введении значительных количеств добавки (табл. 2). Гораздо сильнее действуют добавки виниловых соединений (метилметакрилат, стирол, изопрен) на скорость распада в этилацетате. На рис. 3 представлена зависимость начальной скорости распада (доля распада за минуту) от молярной доли метилметакрилата. Как видно, уже при молярной доле 0,003 наступает постоянная скорость распада, в 7 раз меньшая чем скорость распада в чистом этилацетате.

Так как вся совокупность данных, как полученных в нашей работе, так и литературных, согласуется с представлением о цепном механизме распада перекиси (см. ниже), то с целью выявить скорость первичного распада была проведена серия кинетических измерений при очень малых концентрациях перекиси (0,00185 моль/л) в растворе бензола. На рис. 4 показана зависимость $\lg K_1$ от $^1/_T$ (K_1 — константа первого порядка первичного распада, выраженная в сек.$^{-1}$). Полученные данные позволяют представить константу первичного распада в виде:

$$K_1 = 4{,}4 \cdot 10^{13} e^{-\frac{\text{[redacted]}}{RT}} \text{ сек.}^{-1}$$

Таблица 2

Распад перекиси бензоила в присутствии добавок виниловых соединений. Растворитель —бензол, концентрация перекиси 0,185 моль/л, температура 75°

Виниловое соединение	Молярная доля винилового соединения	Нач. скорость распада $\frac{\text{доля расп.}}{\text{мин.}} \cdot 10^{-4}$	$\frac{БК}{\Delta ПБ}$	$\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$
Изопрен	0,048	17.10^{-2}	0,04	0,44
»	0,16	11,5	0,04	0,15
»	0,80	12,5	0,04	0,01
»	0,85	9,5	0,04	0,0
Стирол	0,065	14	0,05	0,36
»	0,156	13,5	0,05	0,27
Метилметакрилат	0,162	13,5	0,04	0,72
Метилакрилат	0,167	16	0,07	0,77
Винилацетат	0,07	24	0,08	0,72
Хлористый аллил	0,31	15,5	0,25	0,45
Винилбутиловый эфир	0,20	Оч. велика	Оч. мала	0,2

Стехиометрия распада. Приведенные в табл. 1 и 2 значения $\frac{БК}{\Delta ПБ}$ и $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ обозначают выход бензойной кислоты (БК) и двуокиси углерода на одну бензоатную группу (ΔПБ) перекиси. Как видно,

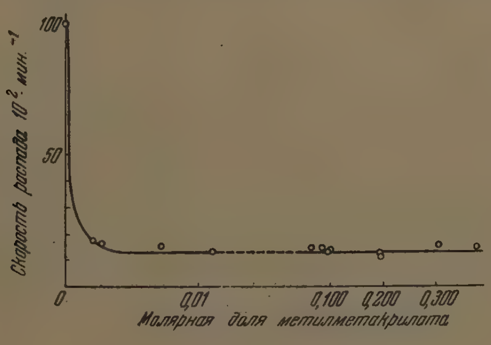


Рис. 3

эти величины изменяются в широких пределах. При уменьшении концентрации перекиси в растворе бензола выход бензойной кислоты уменьшается и соответственно увеличивается выход двуокиси углерода. Для раствора в этилацетате такой зависимости не обнаружено.

При понижении температуры от 75 до 20° величина $\frac{БК}{\Delta ПБ}$ при распаде в бензоле возрастает от 0,16 до 0,30, тогда как $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ не изменяется. Этот результат не вполне согласуется с литературными данными [7, 8]. Причины расхождений не ясны. При распаде в этилацетате $\frac{БК}{\Delta ПБ}$ и $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ не зависят от температуры в области от 20 до 75°.

Как видно из табл. 2, присутствие виниловых соединений сильно снижает выход бензойной кислоты. Это явление обнаруживается как в бензоле, так и в этилацетате. Выход двуокиси углерода также уменьшается, хотя и не так сильно. Интересно, что при одной и той же моляр-

ной доле винилового соединения (0,16) выходы двуокиси углерода довольно значительно различаются в зависимости от природы винилового соединения.

При введении больших количеств изопрена (молярная доля 0,8) выходы двуокиси углерода и бензойной кислоты практически близки к нулю. Естественно предположить, что в этих условиях бензоатные радикалы, образующиеся при распаде перекиси, присоединяются к молекулам изопрена. Это предположение оправдалось. Полимер изопрена, выделенный и очищенный, как указывалось выше, в инфракрасной области спектра обнаружил поглощение полосы 1740 $см^{-1}$, характерной для карбоксильной группы. Далее, в растворах этилацетата в сероуглероде был измерен молярный коэффициент поглощения карбоксильной группы для полосы 1740 $см^{-1}$ ($\varepsilon = 1{,}80 \cdot 10^{-6}$), что позволило количественно определить содержание карбоксильных групп в полимере. Оказалось, что одна карбоксильная группа приходится на 13,7 заполимеризовавшихся молекул изопрена *. Эту величину можно определить независимым путем из скорости полимеризации и скорости распада перекиси, сделав предположение, что все бензоатные радикалы начинают цепи. Такой расчет приводит к величине 15,5.

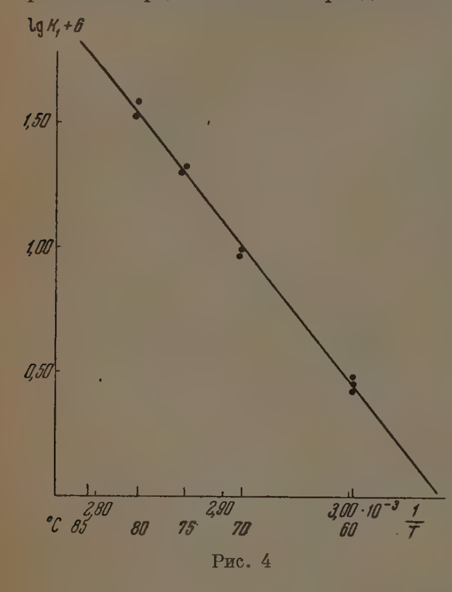


Рис. 4

Реакция перекиси бензоила с дифениламином. С. П. Гамбарьяном и сотрудниками [1, 2] было установлено, что перекись бензоила чрезвычайно быстро реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием бензойной кислоты и о-бензоил-N,N-дифенил-гидроксиламина. Нами были поставлены некоторые опыты по кинетике реакции между перекисью бензоила и дифениламином. Растворы реагирующих веществ в бензоле раздельно доводились в термостате до нужной температуры и затем сливались вместе. Время от времени отбиралась проба, которая немедленно переносилась в колбу, содержа-

Таблица 3

Реакция перекиси бензоила с дифениламином в растворе бензола

Концентрация перекиси, моль/л	Концентрация дифениламина, моль/л	Температура °C	Константа первого* порядка·10^{3}, $мин.^{-1}$
0,0043	0,043	6	0,74
0,0043	0,172	6	3,06
0,0043	0,043	14	1,38
0,0043	0,043	24	3,57

* Все работы на инфракрасном спектрометре были проведены А. П. Шейнкер, которой авторы выражают свою благодарность.

щую уксусную кислоту и иодистый калий. Выделившийся иод определялся титрованием гипосульфитом. Предварительными опытами было установлено, что присутствие дифениламина не мешает определению перекиси. Полученные результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 5.

Так как дифениламин всегда присутствовал в большом избытке, то его расходом в ходе реакции можно было пренебречь. В этих условиях скорость реакции протекает по первому порядку относительно перекиси бензоила, что видно на рис. 5, где нанесена зависимость $\lg \frac{ПБ_0}{ПБ}$ ($ПБ_0$ — исходная концентрация перекиси бензоила, ПБ — концентрация

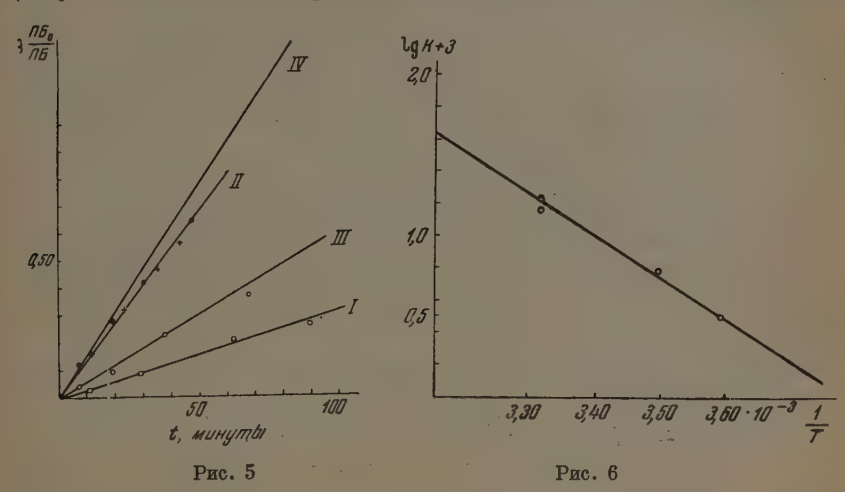


Рис. 5 Рис. 6

в момент времени t) от времени. Однако при значительных долях превращения реакция несколько замедляется, повидимому, в результате торможения продуктами реакции. Далее, из табл. 3 следует, что изучаемая реакция также первого порядка и относительно концентрации дифениламина. На рис. 6 нанесена зависимость $\lg K$ от $^1/_T$, из которой следует, что энергия активации равна $12{,}7 \pm 1$ ккал. Для бимолекулярной константы скорости реакции получаем выражение (в единицах моль, литр, секунда):

$$K_{БИМ} = 2{,}2 \cdot 10^7 e^{-\frac{12700}{RT}}.$$

Как видно, предэкспоненциальный множитель значительно меньше «нормальной» величины.

Обсуждение полученных результатов

П е р в и ч н ы й и ц е п н о й р а с п а д п е р е к и с и б е н з о и л а. Зависимость скорости и состава продуктов распада от условий протекания реакции можно объяснить, исходя из следующих трех предположений:

а) Первичная реакция распада перекиси на радикалы не зависит от среды. Первично образовавшиеся радикалы вызывают цепную реакцию распада перекиси. Суммарная скорость распада и состав продуктов определяются природой растворителя и добавок.

б) Скорость и продукты первичной реакции определяются растворителем или добавками. Цепная реакция не имеет места.

в) Растворитель и добавки влияют как на первичную реакцию, так и на цепной процесс.

Для исследованных нами систем вся совокупность данных говорит в пользу первого предположения. Исключением является лишь реакция с дифениламином, которая будет рассмотрена отдельно. Наиболее убедительным доводом в пользу цепного распада перекиси является установленный нами факт значительного снижения скорости распада перекиси в этилацетате в присутствии добавок виниловых соединений. Последние, очевидно, «перехватывают» радикалы, ведущие цепной распад, являясь, таким образом, ингибиторами цепного распада. На цепной распад указывает также и уменьшение константы первого порядка при уменьшении концентрации перекиси, причем скорости распада в этилацетате и бензоле выравниваются, достигая некоторого предельного значения. Такая же скорость распада наблюдается в дифенилметане и четыреххлористом углероде даже при высоких концентрациях перекиси. Очевидно, в этих растворителях цепной распад не имеет места. Наконец, добавки виниловых соединений снижают скорость распада также лишь до этого предельного значения.

Все эти факты согласуются только с первым предположением и противоречат второму и третьему предположениям.

Таким образом, предельную (наименьшую) константу скорости распада перекиси, которая достигается в сильно разведенном растворе или при введении ингибиторов, следует рассматривать как константу скорости мономолекулярного распада перекиси бензола. Эта величина была нами определена из скорости распада перекиси в разбавленных бензольных растворах.

Полученные данные позволяют сделать окончательный выбор между двумя реакциями первичного распада перекиси

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}, \qquad (1)$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5^{\uparrow} + CO_2 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}. \qquad (2)$$

Если верен механизм (2), то величина $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ никогда не может быть меньше 0,5. Однако нами было найдено, что в присутствии стирола и изопрена выход двуокиси углерода оказывается значительно меньше 0,5. При молярной доле изопрена, равной 0,8, выделение двуокиси углерода практически полностью прекращается. В этих условиях бензоатные радикалы количественно обнаруживаются в полимере изопрена. Этот факт с несомненностью указывает на правильность механизма (1).

Первично образовавшиеся бензоатные радикалы претерпевают различные превращения. Прежде всего возможно взаимодействие двух образовавшихся бензоатных радикалов:

$$2C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O} \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 + 2CO_2. \qquad (3)$$

Эта реакция аналогична первичной рекомбинации [9]. Затем следует учитывать возможность распада бензоатного радикала:

$$C_6H_5C\overset{\uparrow}{O} \rightarrow C_6H_5^{\uparrow} + CO_2. \qquad (4)$$

Наконец, возможны различного рода реакции бензоатного и фенильного радикала с молекулами растворителя, перекиси и добавок. В зависимости от условий реакции протекают те или иные вторичные реакции.

Рассмотрим особенности распада перекиси в различных растворителях.

Распад в бензоле. При очень малой концентрации (0,00185 моль/л) перекиси бензоила карбоксильные группы перекиси количественно превращаются в двуокись углерода. Другим продуктом реакции, очевидно, является дифенил. В этих условиях не происходит образования ни бензойной кислоты, ни фенилбензоата. Очевидно, реакции:

$$C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5COOH + \overset{\uparrow}{C}_6H_5$$

и (5)

$$C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O} + \overset{\uparrow}{C}_6H_5 \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5$$

не могут конкурировать с реакцией (3) и (4).

При высоких концентрациях перекиси (0,815 моль/л) в продуктах распада обнаруживается бензойная кислота, причем $\frac{БК + CO_2}{\Delta ПБ}$ меньше единицы, так как часть карбоксильных групп входит в фенилбензоат [8]. Эти продукты, очевидно, образуются в результате реакций первичных радикалов с перекисью бензоила. Возможны, например, следующие реакции (ПБ — перекись бензоила, БК — бензойная кислота):

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} + ПБ \begin{cases} \nearrow БК + \uparrow C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5, & (6) \\ \searrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}, & (7) \end{cases}$$

$$C_6H_5\uparrow + ПБ \begin{cases} \nearrow C_6H_5-C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}, & (8) \\ \searrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}, & (9) \end{cases}$$

которые протекают наряду с реакцией (3). Реакция (6), приводящая к образованию бензойной кислоты, вероятно, не связана с дополнительным распадом перекиси, так как радикал, образующийся из перекиси, повидимому, отщепляет водород от бензола, что приводит к регенерации молекулы перекиси:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4\uparrow + C_6H_6 \rightarrow ПБ + C_6H_5\uparrow \qquad (10)$$

При очень высокой концентрации перекиси (порядка 1 моль/л) реакция развивается через довольно длинные реакционные цепи, и состав продуктов должен в основном определяться реакциями взаимодействия радикадов с молекулами перекиси. Так как величины $\frac{БК}{\Delta ПБ}$ и $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ в этих условиях стремятся к 0,5 [7], то главными реакциями являются (6), (10) и (8).

Распад в этилацетате и дибутилфталате. В этилацетате и при малых концентрациях перекиси найдены высокие выходы

бензойной кислоты, которая, вероятно, получается в результате быстро протекающей реакции:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 \rightarrow БК + \overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5. \quad (11)$$

При высокой концентрации перекиси (0,185 моль/л) распад характеризуется развитием реакционных цепей в 8—9 звеньев. Очевидно, радикал $\overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$ легко реагирует с перекисью бензоила.

В дибутилфталате выход бензойной кислоты снижается вдвое против этилацетата, а цепная реакция почти отсутствует. Отсюда можно сделать два вывода: 1) водород ацетильной группы легче отщепляется при взаимодействии с бензоатным радикалом, чем водород эфирной группы или фенильного кольца; 2) радикалы типа $\overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ значительно легче реагируют с перекисью бензоила, чем радикалы, образующиеся из дибутилфталата.

Распад в уксусной кислоте. Высокую константу скорости распада в концентрированном растворе и снижение ее до «нормальной» величины в разведенном растворе, очевидно, следует объяснить цепной реакцией.

В растворе, содержащем 0,185 моль/л перекиси бензоила, величина $\frac{CO_2}{\Delta ПБ}$ равна 0,50. Чтобы определить выход бензойной кислоты, необходимо удалить из реакционной смеси уксусную кислоту. Предварительно были поставлены контрольные опыты с раствором перекиси бензоила в уксусной кислоте, не подвергнутым нагреванию, и было показано, что в высоком вакууме при легком нагревании уксусная кислота может быть количественно удалена. В сухом остатке кислота не обнаруживается. Если этот опыт повторить с предварительно нагретой ампулой, то в сухом остатке находится (титрованием) кислота, причем $\frac{БК}{\Delta ПБ} \fallingdotseq 0{,}80$. Таким образом общий баланс для бензоатных групп оказывается больше единицы. Это указывает на образование еще какой-то нелетучей кислоты помимо бензойной. Возможны, например, следующие реакции:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightarrow БК + \overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH, \quad (12)$$

$$\overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + ПБ \rightarrow C_6H_5-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CO_2 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} \quad (13)$$

наряду с другими реакциями. Реакции (12) и (13) приводят к образованию из одной молекулы перекиси двух молекул кислоты и одной молекулы двуокиси углерода.

Распад в дифенилметане и псевдокумоле. В этих растворителях также найдены высокие выходы бензойной кислоты. Очевидно, атомы водорода метильных групп легко переходят к бензоатному радикалу. Образующийся при этой реакции дифенилметильный радикал не реагирует с перекисью бензоила, что следует из малой скорости распада перекиси в растворе дифенилметана. Скорость распада перекиси в псевдокумоле лишь немногим больше, чем в бензоле. Таким образом углеводородные радикалы не обладают той высокой реакционной

способностью по отношению к перекиси бензоила, которая характерна для радикалов, содержащих кислород.

Распад в присутствии изопрена, стирола, метилметакрилата и метилакрилата. Добавление перечисленных виниловых соединений к бензольному раствору перекиси снижает выход как бензойной кислоты, так и двуокиси углерода. Очевидно, бензоатные радикалы присоединяются к двойной связи:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}+CH_2=CHR\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-\overset{\uparrow}{C}HR. \qquad (14)$$

Соответственно уменьшается число бензоатных радикалов, превращающихся в бензойную кислоту и распадающихся с выделением двуокиси углерода.

Подробнее влияние виниловых соединений на распад перекиси будет рассмотрено ниже.

Распад в присутствии винилацетата. В присутствии винилацетата (молярная доля 0,16) обнаруживается цепной распад перекиси бензоила: скорость распада в 2,5 раза больше скорости первичной реакции.

Этот результат согласуется с данными С. Н. Каменской и С. С. Медведева [4]. Вероятно, в присутствии винилацетата протекает реакция (15), аналогичная реакции (11):

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}+CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH=CH_2\rightarrow БК+\overset{\uparrow}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH=CH_2. \qquad (15)$$

Образовавшийся радикал обладает специфически высокой реакционной способностью по отношению к перекиси бензоила, так же как и другие радикалы этого типа, рассмотренные выше. Ранее одним из нас [10] было высказано предположение, что реакции этого типа приводят к реакциям передачи цепи при полимеризации чистого винилацетата и его растворов в этилацетате. Благодаря протеканию реакции (15) выход бензойной кислоты в присутствии винилацетата значительно выше, чем в растворах, содержащих рассмотренные выше виниловые соединения.

Распад в хлористом аллиле. Наиболее любопытным фактом является довольно значительный выход бензойной кислоты, которая, вероятно, образуется в результате реакции:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O}+H_2Cl-C-CH=CH_2\rightarrow БК+HCl\overset{\uparrow}{C}-CH=CH_2. \qquad (16)$$

Скорость распада такая же, как и в бензоле. Очевидно, образовавшийся хлораллильный радикал не активен по отношению к перекиси бензоила.

Распад в присутствии винилбутилового эфира. Реакция протекает с очень большой скоростью, приводя к образованию высококипящего продукта. Выход бензойной кослоты очень мал. Отсюда следует, что бензоатные радикалы реагируют с двойной связью, а не с водородами алкильной группы. Например, возможны такие реакции (Bu — бутильная группа):

$$C_6H_5-\underset{\|}{\overset{O}{C}}-\dot{O}+CH_2=CH-O-Bu\rightarrow C_6H_5-\underset{\|}{\overset{O}{C}}-O-CH_2-\dot{C}H-O-Bu \quad (17)$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-\dot{C}H-O-Bu+ПБ\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-\underset{O-Bu}{CH}-O-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5+$$

$$+C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-\dot{O}, \quad (18)$$

$$\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-\underset{O-Bu}{CH}-C_6H_5+CO_2+C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-\dot{O}. \quad (19)$$

Распад в присутствии дифениламина. Реакция протекает с очень большой скоростью даже при температуре 0°. Из одной молекулы перекиси получается одна молекула бензойной кислоты. Выход двуокиси углерода очень мал.

В соответствии с общей схемой эту реакцию можно рассматривать как цепную, протекающую через элементарные реакции:

$$C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-\dot{O}+NH(C_6H_5)_2\rightarrow БК+C_6H_5-\dot{N}-C_6H_5, \quad (20)$$

$$C_6H_5-\dot{N}-C_6H_5+ПБ\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-O-N(C_6H_5)_2+C_6H_5-\overset{O}{\underset{\|}{C}}-\dot{O}. \quad (21)$$

Обрыв цепей может происходить в результате трех реакций:

1) Соединение бензоатных радикалов. 2) Соединение радикалов дифенилазота. 3) Соединение бензоатного радикала с дифенилазотом.

Если считать, что цепи инициируются путем мономолекулярного распада перекиси, как это принималось раньше, то для трех рассмотренных случаев обрыва цепей получим следующие выражения для скорости реакции (ДФА — дифениламин):

1. K' (ПБ)$^{1/2}$ (ДФА),
2. K'' (ПБ)$^{3/2}$,
3. K''' (ПБ) (ДФА)$^{1/2}$,

где K', K'', K''' — произведения констант элементарных реакций в различных степенях.

Ни одно из этих выражений не приводит к первому порядку относительно как перекиси, так и дифениламина, найденному на опыте. Кроме того, все три схемы дают для суммарной энергии активации величину, не меньшую $^1/_2\ E_1$, т. е. не меньшую 15 ккал. Тогда как опытная величина не больше 13 ккал.

Предположение, что обрыв цепей происходит на молекулах продуктов реакции*, также приводит к выводам, не совпадающим с опытными данными.

---

* С. П. Гамбарьяном [1] было показано, что первичный продукт реакции не стоек и претерпевает дальнейшие превращения.

Правильный порядок реакции получается, если предположить, что инициирование цепей осуществляется в результате реакции между молекулами перекиси и дифениламина *:

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_6H_5-NH-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow БК + C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\uparrow}{O} + C_6H_5-\overset{\uparrow}{N}-C_6H_5,$$

а обрыв — путем соединения бензоатного радикала с дифенилазотом. В этом случае для скорости реакции получим следующее выражение:

$$-\frac{d\,ПБ}{dt} = K''' (ПБ)(ДФА),$$

формально согласующееся с опытными данными.

Возможно, что рассматриваемая нами реакция является простой бимолекулярной (нецепной), протекающей по схеме, предложенной С. П. Гамбарьяном [1, 2].

Некоторые общие выводы о механизме распада перекиси бензоила

Ни в одной из исследованных нами реакций распад перекиси бензоила не приводит к образованию газов, не конденсирующихся при температуре жидкого кислорода. Таким образом, мы не смогли подтвердить утверждение М. Ф. Шестаковского [11] относительно образования молекулярного кислорода при распаде перекиси бензоила. Заметим, что чувствительность нашей методики исследования позволяла обнаружить кислород в количестве 0,1% (молярного) от распавшейся перекиси.

По этой же причине представляется маловероятным механизм образования пара-замещенных дифенила при распаде перекиси бензоила в ароматических растворителях по схеме

$$Ar + C_6H_5-X \rightarrow Ar-C_6H_4-X + H, \qquad (22)$$

предложенной Гейем и Уотерсом [12].

Если бы в этих системах происходило образование атомарного водорода, то в продуктах реакции можно было бы обнаружить молекулярный водород в результате реакций, аналогичных образованию бензойной кислоты из бензоатных радикалов. В действительности молекулярный водород нами не был обнаружен ни в одном случае, что делает маловероятной реакцию (22) **.

Для установления химических реакций, приводящих к образованию конечных продуктов при распаде перекиси в различных растворителях, необходимо принять во внимание, что поставленные с этой целью опыты проводились при очень высоких концентрациях перекиси порядка

---

* Предположение, что образование радикалов в присутствии перекисей может осуществляться в результате бимолекулярных реакций указанного типа, было высказано С. С. Медведевым.

** Образование трифенилметана из трифенилметила при распаде перекиси в циклогексане [12] не может служить доказательством образования атомарного водорода, так как трифенилметан может получиться в результате реакции диспропорционирования трифенилметила с гексильным радикалом.

1 моль/л. Как показывают кинетические исследования, при таких концентрациях распад перекиси даже в ароматических растворителях протекает как цепная реакция с довольно длинными цепями. В этих условиях основная масса продуктов реакции образуется в результате взаимодействия радикалов, образованных из растворителя с молекулами перекиси бензоила, а не путем взаимодействия радикалов между собой. Это обстоятельство совершенно не учитывалось авторами химических исследований при обсуждении реакций, приводящих к образованию тех или иных конечных продуктов. Например, распад в хлорбензоле, повидимому, протекает через реакции:

$$\text{ПБ} \rightarrow 2C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O},$$

$$C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O} + C_6H_5-Cl \rightarrow C_6H_5COOH + \overset{\uparrow}{C_6H_4}-Cl,$$

$$Cl-\overset{\uparrow}{C_6H_4} + \text{ПБ} \rightarrow Cl-C_6H_4-C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5CO\overset{\uparrow}{O}.$$

Аналогичным образом, повидимому, протекает распад в толуоле, нитробензоле, этилбензоате, дифениле, приводя к образованию пара- и орто-замещенных дифенила.

Авторы выражают свою глубокую благодарность проф. С. С. Медведеву за ценные советы и обсуждение полученных результатов.

Выводы

Полученные нами данные позволяют думать, что существует два типа распада перекиси бензоила. Первый тип связан с мономолекулярным распадом перекиси на бензоатные радикалы, второй тип осуществляется путем взаимодействия перекиси с молекулой реагирующего компонента. К второму типу принадлежит реакция с аминами и, возможно, с простыми эфирами. И в том, и в другом случае первичная реакция может вызывать цепной распад перекиси, если радикал, образовавшийся из молекулы растворителя в результате его взаимодействия с бензоатным радикалом, обладает специфически высокой реакционной способностью по отношению к перекиси бензоила. Например, так ведут себя радикалы, у которых рядом со свободной валентностью находится атом кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Гамбарьян, Ber., 42, 4004, 1909; 58, 1775, 1925; 60, 390, 1927.
2. С. П. Гамбарьян и Л. Казарьян, Журн. общ. химии, 3, 22, 1933.
3. H. Gelissen u. P. Hermans, Ber., 58, 285, 1925 и след. работы.
4. С. Н. Каменская и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 14, 922, 1940.
5. K. Nozaki a. P. Bartlett, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
6. W. Cass, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1976, 1946.
7. B. Barnett a. W. Vaughan, Journ. Phys. Coll. Chem., 51, 926, 1947.
8. P. Hartman, H. Sellers a. D. Turnbull, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2416, 1947.
9. J. Frank a. E. Rabinowitsch, Trans. Farad. Soc., 30, 120, 1934.
10. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 18, 294, 1944.
11. М. Ф. Шестаковский, Сборник «Исследования в области высокомолекулярных соединений», 1949, стр. 34, АН СССР, М.-Л.
12. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Москва, Изд. ИЛ, 1948.

ЭНТРОПИИ, ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ И ОБЪЕМЫ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В СВЯЗИ С ИХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ

А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский

Как известно, поведение сильных электролитов в разбавленном растворе определяется главным образом свойствами тех ионов, на которые они диссоциируют. Однако развитие теории разбавленных растворов затрудняется тем, что термохимические параметры индивидуальных ионов непосредственному определению недоступны, так как опыт дает суммарные величины термохимических свойств катиона и аниона. Ввиду этого часто пользуются относительными величинами термохимических характеристик ионов.

В настоящей работы мы поставили своей целью нахождение системы абсолютных значений наиболее существенных термохимических свойств гидратированных ионов и обсуждение их связи с радиусами и зарядами ионов.

Энтропии ионов в водном растворе

Третий закон термодинамики особо выделяет энтропию, как термодинамическую функцию, абсолютные значения которой могут быть определены без каких-либо принципиальных затруднений. Поэтому с энтропий следует начать рассмотрение термохимии водных ионных растворов. В настоящее время имеется большое число надежно установленных энтропий электролитов для разведений, в которых вещества можно считать полностью диссоциированными на ионы [1]. Поэтому задача вычисления абсолютных энтропий ионов может быть решена нахождением рационального метода деления установленной экспериментально суммарной величины на ее составляющие, относящиеся к катиону и аниону.

Абсолютные энтропии ионов в кристалле были установлены А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [2], показавшими, что деление суммарной величины энтропии с учетом влияния зарядов, радиусов и масс ионов должно исходить из равенства характеристик ионов калия и хлора *.

Водные растворы в некоторых отношениях являются более простыми объектами, чем ионные кристаллы. В области больших разведений междуионные взаимодействия пренебрежительно малы по сравнению с имеющими место в твердом теле. Кроме того, влияние массы иона на его свойства незначительно, и, как показали предшествующие исследования, поведение ионов в разбавленном водном растворе определяется почти исключительно электростатическими характеристиками ионов.

Еще в 1930 г. Ланге и К. П. Мищенко [4], полагая, что разница в размерах ионов иода и цезия как раз такова, что компенсирует асимметрию диполя воды, по-разному координирующегося около катиона и аниона, предложили делить теплоту гидратации иодистого цезия пополам. К тому же конечному выводу можно придти, если считать равными размеры этих ионов в водном растворе, что, как будет показано ниже, может быть достаточно обосновано. Тогда для таких больших ионов, как иод и цезий (еще лучше это должно было бы соблюдаться для ионной пары франций — астатин), отношение асимметрии диполя воды к общему расстоянию

* Пользуемся случаем отметить, что тремя годами позже Латимер повторил ту же работу и пришел к тем же результатам, даже не упомянув в своей публикации [3] об исследовании А. Ф. Капустинского и К. Б. Яцимирского.

между центром иона и диполя мало, и поэтому можно получить близкие к истинным абсолютные величины термодинамических параметров ионов при помощи деления пополам термодинамической характеристики иодида цезия. На основании приведенных соображений мы считаем этот способ нахождения абсолютных значений пригодным для всех основных термодинамических характеристик, а именно для энтропий, теплот и энергий гидратации, и кладем в основу нахождения абсолютных оценок этих величин деление соответствующих констант для иодистого цезия пополам.

Энтропия иодистого цезия в растворе равна 57,1 энтр. ед., принимая $\overline{S}^0_{Cs^+} = \overline{S}^0_{J^-} = 28,6$ энтр. ед. в качестве отправной величины, можно вычислить абсолютные энтропии других ионов, для которых имеются соответствующие экспериментальные данные, собранные в сборнике «Термические константы» [1], где содержатся материалы до 1941 г.; работы, выполненные позже [5—11], дают величины энтропий ионов Mg^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^+, Gd^+ и Sr^{++++}. Результаты такого вычисления даны в табл. 1.

В отличие от других термохимических свойств, энтропия некоторых индивидуальных ионов в растворе может быть определена экспериментально. Такие исследования ([12], [13], [14], [15]) привели к согласующимся между собою данным, а именно, несмотря на различия в объектах и методике исследования, были получены величины абсолютной энтропии иона водорода в водном растворе, лежащие в довольно узких пределах от — 3,5 до —5,4 энтр. ед. Позже Гудрич с сотрудниками [16] нашли значения этой константы —3,4 и —2,1 энтр. ед., отдавая предпочтение последней величине. Вычисленное нами при помощи описанного метода значение энтропии иона водорода равно —3,2 энтр. ед., что удовлетворительно согласуется с результатами экспериментального определения абсолютных энтропий, поддерживая, тем самым, правильность предлагаемой здесь системы энтропий ионов в растворе.

Теплоты гидратации и кажущиеся объемы ионов в водном растворе

Аналогично сказанному в предыдущем разделе об энтропиях, можно полагать, что теплоты гидратации изоэлектронных ионов настолько близки друг к другу, что их можно считать практически равными и получить правильные значения теплот гидратации ионов цезия и иода, разделив сумму теплот гидратации иодида цезия на два. К такому же конечному результату пришли еще в 1930 г. Е. Ланге и К. П. Мищенко, считая, что разница в кристаллохимических радиусах цезия и иода компенсирует асимметрию диполя воды. Используя наиболее точные значения энергий решеток и теплот растворения, К. П. Мищенко [17] вычислил при помощи указанного предположения теплоты гидратации индивидуальных ионов; мы считаем полученные им значения наиболее надежными. Мы дополнили их данными для двухвалентных ионов серы, бериллия, ртути, железа, свинца, марганца и иона Al^{+++}, вычисленными по упомянутой ранее сводке констант [1], и для двухвалентных ионов кобальта, никеля и олова по данным Батлера [18].

Тот же общий подход, который мы применили к разделению термодинамических констант, можно распространить и на область кажущихся объемов ионов. Кажущийся объем иодистого цезия при бесконечном разведении при 25° равен 57,8 см³ [19], отсюда получаем

$$\varphi^0_{Cs^+} = \varphi^0_{J^-} = 28,9 \text{ см}^3.$$

Для вычисления кажущихся объемов индивидуальных ионов нами были использованы значения, приведенные в работе [19]. Данные по абсолютным значениям теплот гидратации и кажущимся объемам ионов собраны в табл. 1.

Радиусы ионов и их связь с термодинамическими характеристиками ионов

Хорошо известно, что ряд плодотворных и теоретически обоснованных результатов в области физической химии растворов был получен при использовании кристаллохимических радиусов как величин, являющихся первичной геометрической характеристикой ионов, хорошо опре-

деляемой экспериментальным путем. Кристаллохимические радиусы использовались и в работах одного из нас (А. Ф. Капустинского), цитированных в настоящем сообщении, они оказались вполне согласующимися с «термохимическими радиусами», найденными из изучения растворов [20].

Вместе с тем, ряд авторов получил заслуживающие внимания обобщения, придавая ионным радиусам значения, отличные от кристаллохимических. Укажем прежде всего на работу Латимера, Питцера и Сланского [21], считавших радиусы катионов и анионов в воде превышающими их кристаллохимические радиусы соответственно на 0,85 и 0,1 Å, и работу Фоэта [22], прибавлявшего к радиусам катионов 0,65 Å. Затем К. Б. Яцимирский [23] указал, что поправка к радиусам, вводимая Фоэтом, сама зависит от величины радиуса. Наконец, предложено прибавлять к радиусам катионов 2,00 Å и анионов 1,00 Å [24].

Чтобы ограничить произвол в выборе системы размеров частиц в растворе, следует обсудить теоретические основания подобного выбора.

Радиусом иона в растворе является то наименьшее расстояние, на которое способна приблизиться к иону молекула воды, обладающая кинетической энергией, равной средней энергии молекул в растворе. При этом местом соприкосновения молекулы и иона явится та точка на линии, соединяющей их центры, в которой плотность электронного облака будет минимальной.

Само предположение о том, что ионные радиусы определенным образом меняются при переходе иона из кристалла в раствор, является естественным. Как известно, сумма ионных радиусов в кристалле есть то расстояние, на котором силы отталкивания электронных оболочек уравновешиваются силой притяжения различно заряженных центров ионов. Электроны в ионном кристалле притягиваются к центру положительных ионов и отталкиваются от отрицательных, что приводит к заметной деформации электронных оболочек. Ввиду этого положительные и отрицательные ионы одинаковой электронной конфигурации обладают в кристалле различными размерами, а именно: отрицательные ионы значительно больше.

Не так обстоит дело в разбавленном растворе. В нем электроны, составляющие оболочку иона, уже не подвергаются действию столь сильных электрических полей своих соседей, поскольку вода является соединением с преобладающей долей ковалентной связи. Если считать, что диполь воды образован зарядами, равными заряду электрона, то расстояние между зарядами, вычисленное из дипольного момента, равно лишь 0,4 Å, в то время как радиус молекулы H_2O составляет около 1,35 Å. Протоны проникают в глубь электронных оболочек молекулы воды, и диполь расположен вблизи центра атома кислорода; следовательно, электрические заряды удалены от периферии молекулы и не должны оказывать сильного поляризующего влияния на ион. Кроме того, ориентация диполей вокруг иона постоянно нарушается тепловым движением. Таким образом, иону в воде приходится подвергаться со стороны окружающих молекул H_2O действию значительно более слабых полей, чем это имеет место в кристалле, а поэтому можно предполагать, что большие ионы Cs^+ и J^-, имеющие изоэлектронное строение, будут обладать в растворе весьма близкими радиусами.

Для того чтобы использовать сказанное выше для вычисления радиусов ионов в водной среде, необходимо ввести дополнительное условие, касающееся суммы радиусов катиона и аниона. В качестве простейшей рабочей гипотезы мы избираем положение, подтверждаемое дальнейшими сопоставлениями, что сумма упомянутых радиусов в растворе такая же, как и в кристаллической решетке. При этом во всех расчетах мы пользуемся системой ионных радиусов Гольдшмидта. Исключение было сделано нами только для иона S^{--}, для которого мы берем кристаллохимический радиус 2,20 Å, как это рекомендуется в монографиях [25] и

[26]. Радиусы ионов Cu^{++} и Sn^{++}, отсутствующие у Гольдшмидта, взяты из работы А. Ф. Капустинского [27]. Междуионное расстояние для иодистого цезия равно 3,85 Å, отсюда мы получаем для радиусов указанных ионов в растворе, обозначаемых в дальнейшем r_{aq}, значения: $r_{aq}(Cs^{+}) = r_{aq}(J^{-}) = 1{,}93$ Å. Полученная величина превышает гольдшмидтовский радиус иона Cs^{+} на 0,28 Å. Поэтому, считая эту разницу постоянной для всех ионов, для перехода к новой системе следует прибавить эту величину к радиусам катионов и отнять ее от радиусов анионов по Гольдшмидту.

То обстоятельство, что для всех ионов поправка для перехода от кристаллохимических к «водным» радиусам одна и та же, поддерживается последними работами А. Ф. Капустинского и О. Я. Самойлова [28, 29]. Радиусы существенно зависят от типа координации. Гольдшмидтовские кристаллохимические радиусы относятся к координационному числу шесть. Как показали упомянутые выше авторы, в разбавленных растворах координационные числа ионов (по отношению к молекулам воды) близки к четырем для всех ионов. Поэтому и поправка для перехода от одной системы к другой также должна быть одинаковой для всех ионов.

Сводка кристаллохимических и полученных таким образом «водных» ионных радиусов дана в табл. 1.

Таблица 1

Размеры и термохимические свойства ионов в водных растворах

Ион	Кристаллохимический радиус (Å)	Радиус в растворе r_{aq}	$\bar{S}°$ энтр. ед.	$-\Delta H_s$ ккал	φ° см³
F^{-}	1,33	1,05	0,9	113	— 9,6
Cl^{-}	1,81	1,53	16,7	79	10,2
Br^{-}	1,96	1,68	22,9	72	17,3
J^{-}	2,20	1,92	28,6	63	28,9
S^{--}	2,20	1,92	1,0	247	
H^{+}	—	—	— 3,2	280	8,0
Li^{+}	0,78	1,06	1,4	121	6,9
Na^{+}	0,98	1,26	10,8	98	6,1
K^{+}	1,33	1,61	21,0	80	16,2
Rb^{+}	1,49	1,77	25,5	74	21,5
Cs^{+}	1,65	1,93	28,6	63	28,9
Ag^{+}	1,13	1,41	14,3	109	6,6
Cu^{+}	0,96	1,24	6,2		
Tl^{+}	1,49	1,77	27,2	80	17,2
Be^{++}	0,34	0,62		680	1,6
Mg^{++}	0,78	1,06	—39,1	470	— 5,8
Ca^{++}	1,06	1,34	—19,1	375	— 3,4
Sr^{++}	1,27	1,55	—12,7	338	— 2,8
Ba^{++}	1,43	1,71	— 4,1	312	2,4
Zn^{++}	0,83	1,11	—32,3	528	10
Cd^{++}	1,03	1,31	—22,0	476	2,4
Hg^{++}	1,12	1,40	—12,7	435	4
Fe^{++}	0,83	1,11	—32,3	467	2
Co^{++}	0,82	1,10	—33,1	470	2
Ni^{++}	0,78	1,06	—35,8	485	
Cu^{++}	0,79	1,07	—32,9	403	—11,0
Sn^{++}	1,04	1,32	—21,6	384	
Pb^{++}	1,32	1,60	— 2,5	355	—12,0
Mn^{++}	0,91	1,19	—25,5	440	2
Gd^{+++}	1,11	1,39	—42,1		
Fe^{+++}	0,67	0,95	—70,6		— 6,6
Al^{+++}	0,57	0,85	—85,6	1092	—19,5

В настоящее время не существует методов непосредственного определения радиусов ионов в воде, приведенные же выше соображения хотя и представляются естественными, однако не могут считаться безукоризненными; в частности, дискуссионным является предположение о равенстве

суммы ионных радиусов катиона и аниона в растворе и в кристалле. Поэтому ниже мы приводим сопоставления, показывающие, что, принимая данную систему радиусов, мы приходим к ряду простых закономерностей, охватывающих собою обширный опытный материал, и это является аргументом — хотя и косвенным — в пользу предлагаемых значений радиусов ионов в водном растворе.

А. Ф. Капустинским [30] была впервые исследована зависимость энтропии ионов в растворе от $\frac{e}{r}$ (e — заряд иона), т. е. от потенциала иона — обобщенного момента по В. К. Семенченко. При этом было установлено, что

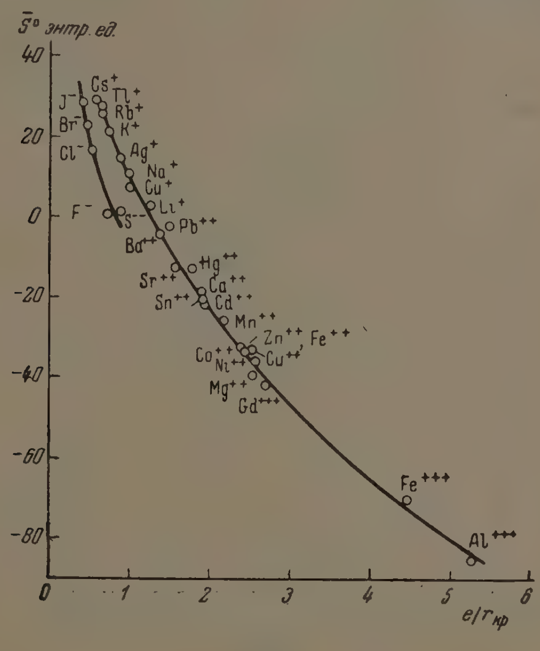


Рис. 1

для ионов одинаковой валентности энтропия является линейной функцией $\frac{1}{r}$, причем в случае равенства радиусов ионов энтропия линейно зависит от заряда иона.

Если нанести на график (рис. 1) зависимость $\overline{S}^0$ от $\frac{e}{r}$, где r — кристаллохимические радиусы по Гольдшмидту, мы получим две ветви, одна из которых относится к анионам, другая — к катионам; последняя представляет собой кривую линию, которая может рассматриваться как состоящая из трех, переходящих одна в другую прямолинейных частей, соответствующих одно-, двух- и трехзарядным катионам. Каждая из них отвечает предложенному ранее одним из нас уравнению

$$\overline{S}^0 = -\frac{A}{r} + B. \tag{1}$$

Явным преимуществом системы абсолютных энтропий является то, что пользование относительными ионными энтропиями дает изолированные друг от друга прямолинейные участки, а здесь мы получаем единую последовательность.

Если по оси абсцисс откладывать не $\frac{e}{r}$, а $\sqrt{\frac{e}{r}}$, то имеет место картина, изображенная на графике рис. 2, а именно, получаются две прямые — для положительных и отрицательных ионов, на которые удовлетворительно попадают точки для всех ионов.

Наличие двух прямых говорит о различии в характере гидратации катионов и анионов. Однако, согласно упомянутому выше исследованию А. Ф. Капустинского и О. Я. Самойлова, координационные числа для ионов любого знака близки к четырем, причем нет принципиального раз-

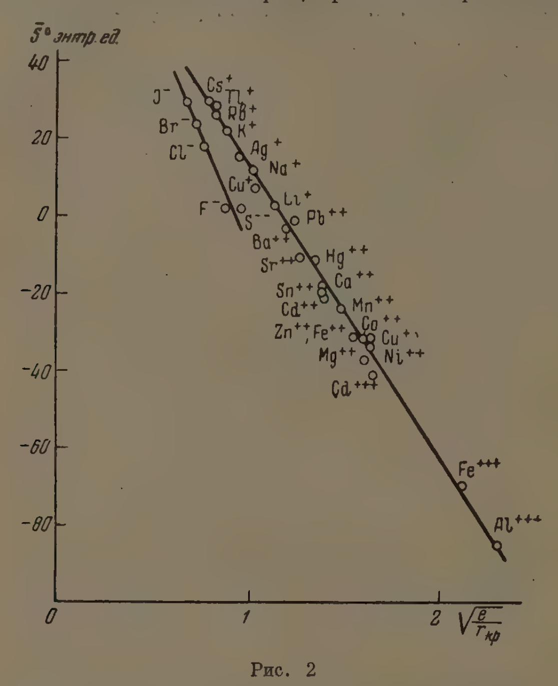


Рис. 2

личия в координации молекул воды катионами и анионами, как бы «замещающими» молекулы H_2O в структуре воды. Если это так, то и график зависимости абсолютных энтропий от их электростатической характеристики должен дать единую зависимость для ионов любого знака. Именно она и получается, если от системы кристаллохимических радиусов перейти к описанным нами выше радиусам ионов в растворе.

Действительно (рис. 3), распределение точек на графике, выражающем связь между абсолютными энтропиями и зарядами, деленными на r_{aq}, т. е. на радиусы ионов в одном растворе, таково, что ему отвечает единая кривая, общая для всех ионов, в том числе и для ионов, не принадлежащих к типу инертных газов; это свидетельствует о том, что энтропия иона в растворе $\bar{S}^0$ однозначно определяется электростатической характеристикой иона.

Анализ данной кривой приводит к эмпирическому уравнению

$$\bar{S}^0 = 98 - 97\sqrt{\frac{e}{r_{aq}}}, \tag{2}$$

справедливость которого иллюстрируется рис. 4, на котором для тридцати ионов различного знака все точки хорошо ложатся на прямую

в осях координат $\bar{S}^0$ и $\sqrt{\frac{e}{r_{aq}}}$. Данная зависимость соблюдается значительно лучше, чем та, которая предлагается в работе Пауэлла и Латимера [24], где отклонения достигают 10—15 энтр. ед.

Интересно отметить еще одну форму сопоставления абсолютных энтропий с электростатической характеристикой. Поскольку электроотрицательность ионов по А. Ф. Капустинскому [31] определяется выражением

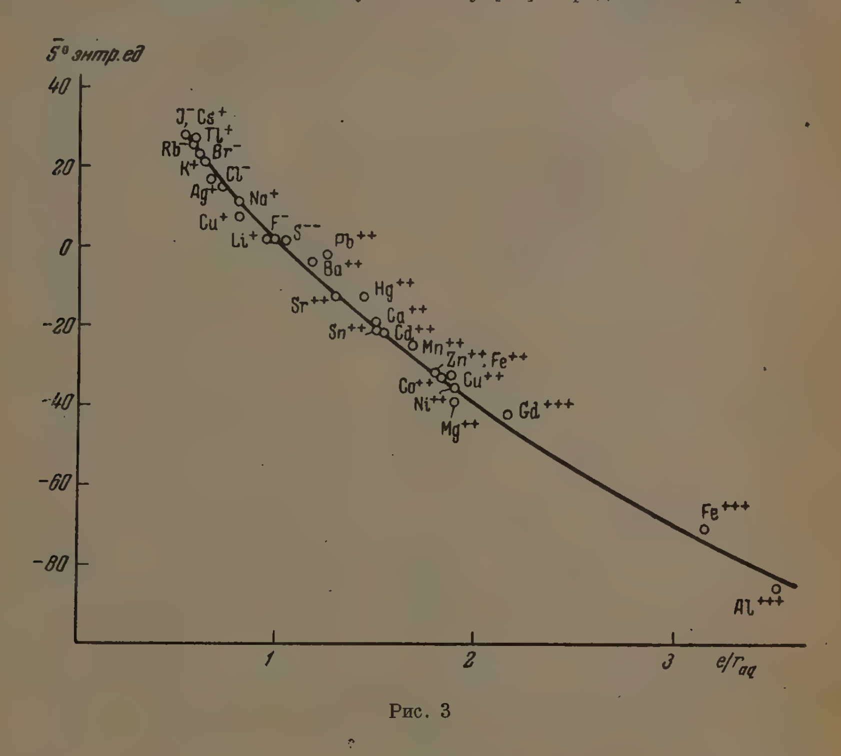


Рис. 3

$\varkappa = \frac{e^2}{2r}$, можно выразить электроотрицательность ионов в водном растворе при помощи системы приведенных в настоящей работе радиусов (r_{aq}). В результате вышеприведенное уравнение (2) может быть записано в форме:

$$\bar{S}^0 = \frac{A}{\sqrt{e}}\varkappa + B, \qquad (3)$$

где A и B — эмпирические константы, постоянные для всех ионов. Рис. 4 в равной мере подтверждает справедливость и этого выражения.

Все сказанное выше свидетельствует о том, что введение в теорию растворов предлагаемой в настоящем сообщении системы радиусов в водных растворах имеет несомненные преимущества перед другими, перечисленными нами ранее аналогичными попытками других исследователей, что является аргументом в пользу вычисленных нами величин r_{aq}.

Теперь воспользуемся введенным выше понятием о радиусах ионов в растворе для обсуждения вопроса о равенстве кажущихся объемов Cs^+ и J^- ионов в растворе.

Кажущийся объем иона в растворе представляет собой алгебраическую сумму трех составляющих: 1) геометрического объема иона $^4/_3\, N \pi r^3$ (где N — число Авогадро), 2) объема, который можно назвать «фактором упаковки» и 3) объемного изменения растворителя, вызываемого действием электрического поля ионов. Последняя составляющая обусловлена электрострикцией и влиянием иона на квазикристаллическую структуру воды. «Фактор упаковки» связан с наличием прерывной структуры. Если поместить шар в ящик, наполненный другими шарами, то вытесненный объем не всегда равен $^4/_3\, \pi r^3$ (r — радиус шара). Аналогичное явление должно наблюдаться и в растворах. На основании изложенных выше рассуждений можно ожидать, что все три составляющие для ионов Cs^+ и J^- будут одинаковы; следовательно, равны между собою и кажущиеся объемы этих ионов в растворе.

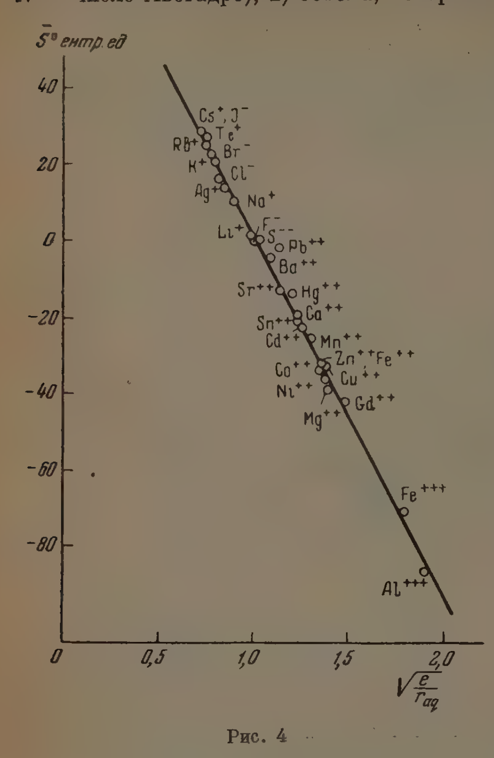


Рис. 4

Кажущийся объем иона в растворе является величиной, чувствительной к изменениям структуры раствора, сопровождающим гидратацию. Сопоставим найденные нами кажущиеся объемы (табл. 1) с геометрическими объемами ионов в растворе:

$$V_{\text{геом}} = {}^4/_3\, N \pi r_{aq}^3.$$

Результаты такого сопоставления для одно- и двухвалентных ионов с конфигурацией инертных газов и иона водорода даны на рис. 5. Если исключить из рассмотрения ион фтора, объем которого резко отличается от объемов других ионов, то все точки попадают на две кривые довольно сложной формы. Некоторый разброс точек для двухвалентных ионов, возможно, объясняется экспериментальными ошибками, вызванными гидролизом. Характерным является то, что значения для одновалентных ионов различного знака попадают на одну кривую. Более низкое положение кривой для двухвалентных ионов, вероятно, обусловлено электрострикцией растворителя.

Обе кривые имеют минимум (около 5 см³ г-ион), отвечающий радиусу иона в растворе 1,3 Å — величине, приблизительно равной радиусу молекулы воды — 1,35 Å. Как уже было указано, координационные числа ионов любого знака в разбавленном водном растворе близки к четырем, т. е. к координационному числу молекул воды [28]. Поэтому ион, обладающий размером, равным размеру молекулы воды, будет занимать ее место, не нарушая тетраэдрической структуры данной жидкости. Ионы же, обладающие бо́льшим или меньшим радиусом, бу-

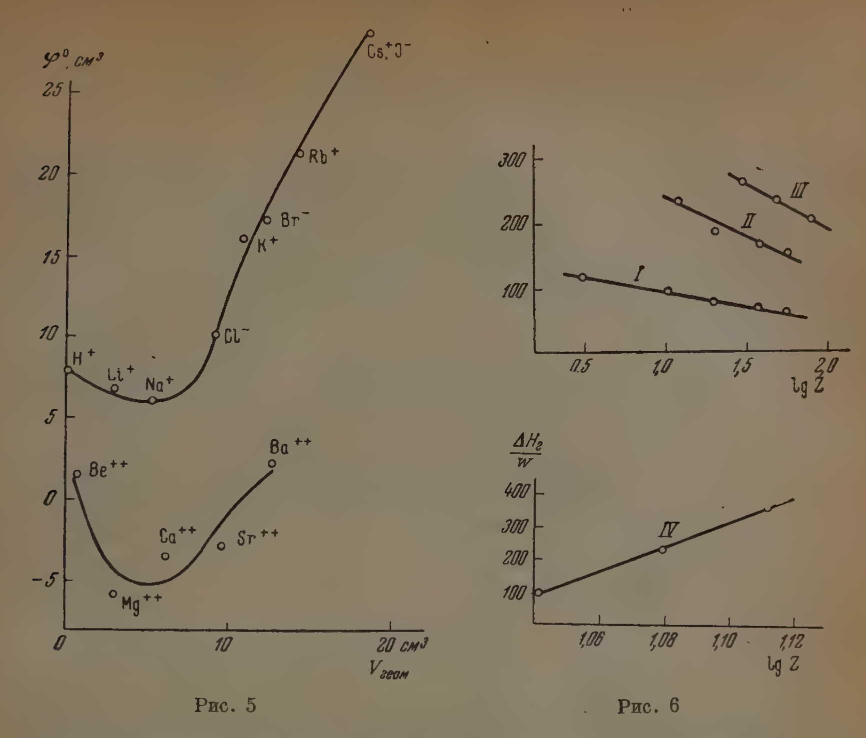


Рис. 5 Рис. 6

дут разрушать квази-кристаллическую структуру воды, делать ее более рыхлой, что и приводит к увеличению кажущегося объема.

Теплоты гидратации и правило термохимической логарифмики

Согласно правилу термохимической логарифмики [32], которое, применительно к атомам и ионам сходной электронной структуры, гласит, что тепловой эффект реакции, отнесенный к грамм-эквиваленту $\left(\frac{\Delta H}{w}\right)$, пропорционален логарифмам менделеевских чисел (порядковых номеров) элементов (Z) в группах и периодах системы Д. И. Менделеева, можно ожидать, что и в случае теплот гидратации будет наблюдаться линейная зависимость между ΔH и $\lg Z$. Правило термохимической логарифмики нашло уже многочисленные подтверждения для реакций образования бинарных соединений, но для теплот, сопровождающих изменения индивидуальных атомов (ионов), было использовано только К. Б. Яцимирским [33], показавшим его применимость к расчетам теплот ионизации.

На рис. 6 собранные нами в табл. 1 абсолютные теплоты гидратации, отнесенные к одному заряду (одному грамм-эквиваленту), нанесены против $\lg Z$. Прямая *III* относится к 18-электронным ионам 2-й группы (Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}), *II* — к 8-электронным ионам той же группы (Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}), *I* — к 8-электронным ионам 1-й группы Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; Li^+ — двухэлектронный ион помещен также, хотя он и не должен относиться к той же прямой, практически он находится на ней). Анионы галогенов на рис. 6 не помещены. Они попадают на ту же прямую, что и катионы первой группы, но фтор, как и всегда, дает отклонение. Прямая *IV* содержит сопоставление по периоду (Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}). Этим исчерпываются имеющиеся возможности сопоставлений. Из рисунка видно, что правило термохимической

логарифмики удовлетворительно соблюдается и в области теплот гидратации ионов.

В заключение выражаем благодарность проф. К. П. Мищенко за участие в обсуждении настоящей работы.

Выводы

1. Исходя из общего положения о равенстве термодинамических и электростатических характеристик ионов иода и цезия в водной среде, даны системы абсолютных энтропий, теплот гидратации, кажущихся объемов, а также радиусов ионов в водных растворах.

2. Показано существование простой связи между электростатической характеристикой иона, выраженной через радиусы ионов в растворе, и его энтропией.

3. Обсуждена связь между геометрическими и кажущимися объемами ионов в растворе. Экстремальные точки кривых объяснены равнообъемным замещением молекул воды ионами в структуре жидкой воды в соответствии с представлениями о структуре электролитов (А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов).

4. Расширены и поддержаны данные К. П. Мищенко по теплотам гидратации ионов. Подтверждена применимость правила термохимической логарифмики к теплотам гидратации.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. «Термические константы неорганических веществ», Сборник под ред. акад. Э. В. Брицке и чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинского, Изд-во АН СССР, 1949, М.— Л.
2. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 22, 1271, 1948.
3. W. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1480, 1951.
4. E. Lange, K. Miščenko, Zs. phys. Chem., A 149, 1, 1930.
5. C. Stephenson, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1436, 1944.
6. C. Stephenson, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 721, 1946.
7. М. С. Барвинок, Информ. бюлл. Военно-транс. акад., № 9, 20, 1946.
8. М. С. Барвинок, Журн. общ. химии, 20, 208, 1950.
9. D. Wagman, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5463, 1951.
10. L. Coulter, W. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2557, 1940.
11. А. Ф. Капустинский и И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc., 42, 69, 1946.
12. E. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928.
13. H. Ulich, Zs. f. Elektrochem., 36, 497, 1930.
14. E. Lange, T. Hesse, Zs. f. Elektrochem., 39, 374, 1933.
15. F. H. Lee, Y. K. Tai, Journ. Chinese Chem. Soc., 8, 60, 1941.
16. J. Goodrich, F. Goyan, E. Morse, R. Preston, M. Young, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4411, 1950.
17. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, изд. 8-е, 1948, стр. 209, Госхимиздат, М.—Л.
18. J. Butler, Electrocapillarity, New York, 1941.
19. K. Fajans, O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
20. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951, Москва.
21. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
22. A. Voet, Trans. Faraday Soc., 32, 1301, 1936.
23. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, 17, 169, 1947.
24. R. Powell, W. Latimer, Journ. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
25. О. Гассель, Кристаллохимия, ОНТИ, Л., 1936.
26. О. Райс, Электронное строение и химическая связь, ГИИЛ, М., 1949.
27. А. Ф. Капустинский, ДАН, 32, 59, 1941.
28. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 368, 1952.
29. О. Я. Самойлов, ДАН, 81, 641, 1951.
30. А. Ф. Капустинский, Acta phys. Chim. URSS, 14, 503, 1941.
31. А. Ф. Капустинский, ДАН, 67, 467, 1949.
32. А. Ф. Капустинский, Изв. ОХН АН СССР, 568, 1948.
33. К. Б. Яцимирский, Изв. ОХН АН СССР, № 5, 554; 1948; № 6, 648, 1949.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНА Cu^{++} И ИОНА Cl^{-} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Е. В. Киселева

Свойствами водного раствора $CuCl_2$ занимались многие исследователи. Из сделанных ими выводов и полученных данных в нашей работе были использованы следующие.

В концентрированных растворах $CuCl_2$ образует комплексное соединение $(CuCl_4)Cu$ [1]. С увеличением концентрации $CuCl_2$ или температуры электропроводность раствора падает [1].

Концентрированные растворы $CuCl_2$ обладают зеленым цветом [2]. Цвет водного раствора $CuCl_2$ с разбавлением меняется, переходя из зеленого в синий [2].

При добавлении солей, содержащих Cl^-, растворы $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ делаются зелеными [3]. Цвет раствора $CuCl_2$ зависит от температуры [4]. Растворы синие при низкой температуре делаются зелеными при высокой.

Эти сведения, а также исследование спектров поглощения растворов $CuCl_2$ в различных условиях дали возможность объяснить, почему цвет этих растворов в некоторых случаях зависит от присутствия посторонних анионов и катионов.

Для того чтобы ответить на поставленный вопрос, были сделаны следующие предположения.

1) Комплексное соединение $(CuCl_4)Cu$, существующее в концентрированных растворах $CuCl_2$, придает зеленый цвет раствору. С уменьшением концентрации раствора $(CuCl_4)Cu$ распадается с выделением иона Cu^{++}, придающего синий цвет раствору. Распад недиссоциированного $(CuCl_4)Cu$ проходит по схеме:

$$(CuCl_4)Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^-. \qquad (1)$$

Предположение о том, что $(CuCl_4)Cu$ в концентрированных растворах не диссоциировано, подтверждается литературными данными об уменьшении электропроводности растворов $CuCl_2$ с ростом концентрации [1].

2) Спектры поглощения растворов, содержащих соединение $(CuCl_4)Cu$ и ион $(CuCl_4)^-$, одинаковы.

То, что реакция проходит по схеме (1), можно доказать, вычислив константу равновесия K этой реакции при разных исходных концентрациях $CuCl_2$:

$$K = \frac{[Cu^{++}]^2\,[Cl^-]^4}{[(CuCl_4)\,Cu]}.$$

Для вычисления K нужно знать равновесные концентрации $(CuCl_4)Cu$ и Cu^{++}. Эти концентрации были рассчитаны следующим образом. Был снят спектр такого раствора, в котором вся медь находится в виде иона $(CuCl_4)^{--}$ (рис. 1), и спектр поглощения раствора, в котором вся медь находится в виде иона Cu^{++} (0,1 M раствор $CuSO_4$). (Спектры 0,1 M растворов $CuSO_4$ и $CuCl_2$ тождественны и, повидимому, зависят только от иона Cu^{++} (рис. 2) [5].

На основании закона аддитивности спектров поглощения были рассчитаны кривые спектров поглощения для растворов, содержащих (в процентах):

$(CuCl_4)Cu$ 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5;
Cu^{++} 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95.

Все кривые спектров поглощения приведены на рис. 3.

Из приведенных рисунков следует: минимум на кривой смещается в сторону коротких волн с увеличением отношения $\frac{[Cu^{++}]}{[(CuCl_4)\,Cu]}$. Зависимость положения минимума кривой от отношения $\frac{[Cu^{++}]}{[(CuCl_4)\,Cu]}$ приведена на рис. 4. На оси ординат отложены положения минимумов в длинах волн, на оси абсцисс — молярные доли Cu^{++}.

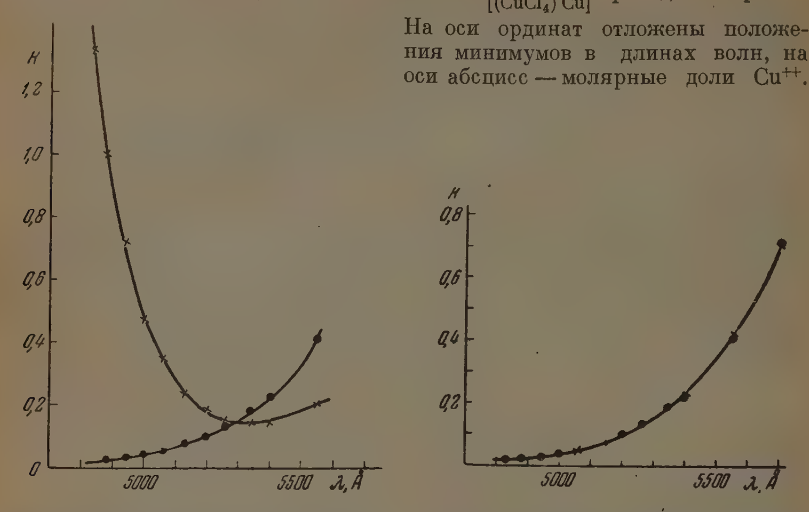


Рис. 1. Спектры поглощения растворов, содержащих медь в виде иона Cu^{++} и в виде иона $CuCl_4^{--}$. ● — Cu^{++}; × — $CuCl_4^{--}$

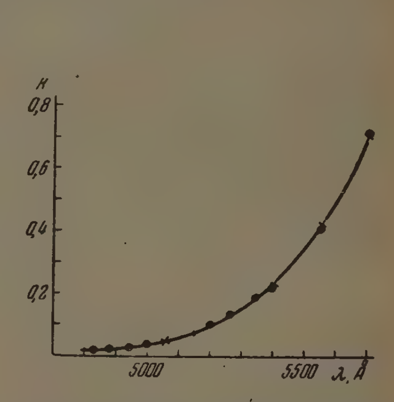


Рис. 2. Спектры поглощения разбавленных растворов $CuSO_4$ и $CuCl_2$. ● — $CuSO_4$ 0,1 *M*; × — $CuCl_2$ 0,1 *M*

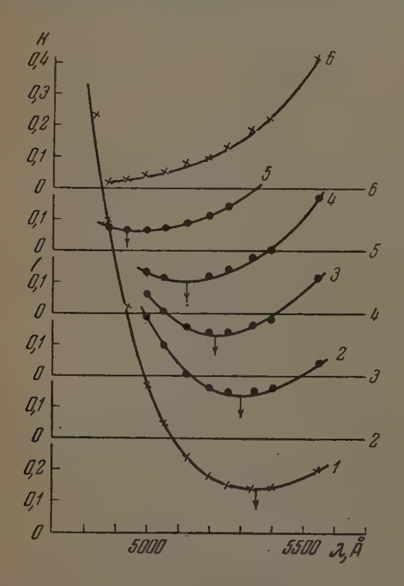


Рис. 3. Зависимость положения минимума на кривой поглощения растворов $CuCl_2$ от содержания Cu^{++} и $(CuCl_4)Cu$. ● — расчетные данные, × — экспериментальные данные (прямые линии — оси абсцисс, номера на осях абсцисс указывают, к каким кривым они относятся)

При помощи этого графика, если известно положение минимума на кривой поглощения, можно найти процент содержания Cu^{++} и $(CuCl_4)\,Cu$ для любого раствора, содержащего эти компоненты, и рассчитать константу диссоциации *K*.

Для вычисления констант диссоциации реакции (1) при температуре 20,2° С были сняты спектры поглощения двух растворов $CuCl_2$ с концентрациями 1,31 и 1,15 *M* (рис. 5). Результаты опыта

$c_{общ.}$	$c(CuCl_4)Cu$ в %	Минимум, Å	$(CuCl_4)Cu$ в %	*K*
1,31	0,655	5000	8	163
1,15	0,575	5030	11	165

Совпадение констант подтверждает правильность предположения о механизме реакции.

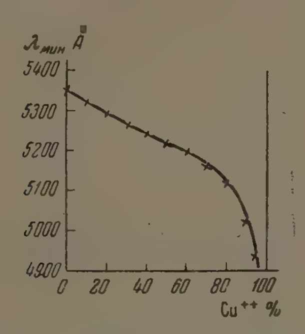


Рис. 4. Зависимость положения минимума на кривой поглощения растворов $CuCl_2$ от содержания Cu^{++} и $(CuCl_4)Cu$ в процентах

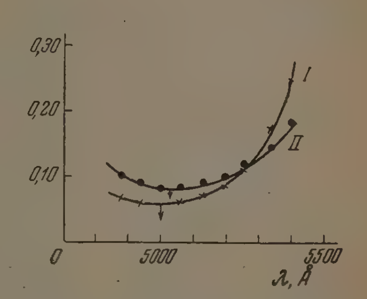


Рис. 5. Спектры поглощения растворов $CuCl_2$ при $t = 20{,}2°$ С. *I* — концентрация $CuCl_2$ 1,15 *M*; *II* — концентрация $CuCl_2$ 1,31 *M*

Для проверки правильности предположения о том, что спектры поглощения $(CuCl_4)Cu$ и $(CuCl_4)^{--}$ можно считать одинаковыми, было сделано следующее: снят спектр поглощения 5,07 *M* $CuCl_2$ (рис. 6, кривая *I*); по положению минимума кривой установлено, что процент содержания

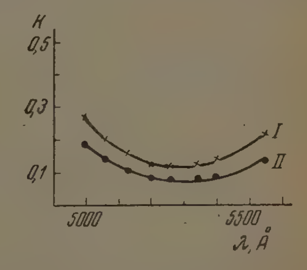


Рис. 6. Спектр поглощения, вычисленный на основании предположения, что цвет $(CuCl_4)^{--}$ и $(CuCl_4)Cu$ одинаков (кривая *II*), и спектр, полученный опытным путем (кривая *I*)

Cu^{++} равен 22% и $Cu(CuCl_4) = 78\%$. Согласно процентному содержанию по аддитивности из спектров $(CuCl_4)^{--}$ и Cu^{++} (рис. 1) рассчитан спектр, содержащий 22% Cu^{++} и 78% $(CuCl_4)Cu$ с учетом того, что в исходном спектре зеленый цвет обусловлен ионом $(CuCl_4)^{--}$, а в исследуемом соединении $(CuCl_4)Cu$. Результат расчета приведен на рис. 6, кривая *II*. Тождество приведенных спектров поглощения подтверждают сделанные допущения.

Взаимодействие Cu^{++} и Cl^- в условиях избытка Cl^-

Если допустить, что реакция (1) $(CuCl_4)Cu \rightarrow 2Cu^{++} + 4Cl^-$ проходит в две стадии:

$$1)\ (CuCl_4)Cu \rightarrow (CuCl_4)^{--} + Cu^{++}$$

и

$$2)\ (CuCl_4)^{--} \rightarrow Cu^{++} + 4Cl^{-},$$

а ионы $(CuCl_4)^{--}$ практически не существуют в растворе потому, что равновесие второй стадии смещено в правую сторону, то эту вторую стадию практически можно исключить, введя в раствор $CuCl_2$ избыток ионов хлора в виде NaCl.

Первая стадия при условии избытка ионов Cl^- должна пойти по схеме (2)

$$(CuCl_4)\,Cu + 4NaCl^- \rightarrow 2\,(CuCl_4)^{--} + 4Na^+. \quad (2)$$

Для доказательства такого механизма реакции были сняты спектры поглощения 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ в воде и в насыщенном NaCl (рис. 7) *.

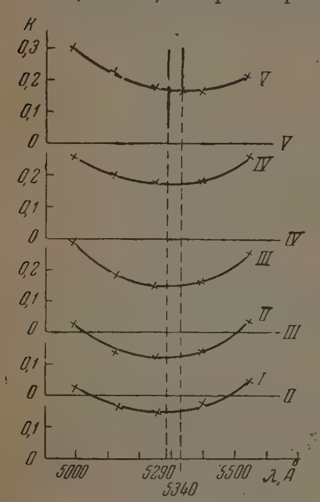


Рис. 7. Спектры поглощения растворов $CuSO_4$ различных концентраций в насыщенном NaCl. Концентрация $CuSO_4$: *I* — 1, 17 *М*; *II* — 1,05 *М*; *III* — 0,58 *М*; *IV* — 0,35 *М*; *V* — 0,069 *М*

На основании опытных данных, приведенных ниже, мы приняли, что в растворе 0,1 *М* $CuSO_4$ в насыщенном NaCl вся медь находится в виде иона $(CuCl_4)^{--}$.

Коэффициенты поглощения для обоих растворов (рис. 1 и 5) равны при $\lambda = 5290$ Å. Можно считать на основании этого, что изменение коэффициента поглощения для этой длины волны не будет зависеть от изменения цвета раствора с изменением соотношения $[Cu^{++}]$ и $[CuCl_4]^{--}$, а только от суммарной концентрации компонентов, окрашивающих раствор, или, другими словами, от степени диссоциации $(CuCl_4)Cu$.

С изменением концентрации меди в насыщенном растворе поваренной соли меняется соотношение $\frac{\text{медь}}{[Cl^-]}$, с последовательным уменьшением его, процесс образования и распада $(CuCl_4)Cu$ должен проходить четыре стадии, о которых можно судить по смещению минимума на кривой поглощения в сторону длинных волн и по изменению коэффициента поглощения при $\lambda = 5290$ Å (ε_{5290})**.

П е р в а я с т а д и я. Общая концентрация меди велика по сравнению с концентрацией Cl^-, с уменьшением ее равновесие $(CuCl_4)\,Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^-$ смещается влево, ε_{5290} уменьшается. Минимум на кривой поглощения сдвигается в сторону длинных волн.

В т о р а я с т а д и я. Количество $(CuCl_4)\,Cu$ достигло своего максимума, ε_{5290} — минимально.

Т р е т ь я с т а д и я. Большой избыток Cl^-. Соединение $(CuCl_4)\,Cu$ начинает переходить в $(CuCl_4)^{--}$, ε_{5290} растет. Минимум смещается в сторону длинных волн.

Ч е т в е р т а я с т а д и я. Вся медь в растворе находится в виде $(CuCl_4)^{--}$. С дальнейшем уменьшением отношения $\frac{\text{медь}}{[Cl^-]}$, ε_{5290} и положение минимума не изменяются.

Спектры поглощения растворов $CuSO_4$ различных концентраций в на-

* Разбавленные растворы $CuCl_2$ быстро мутнеют, поэтому взаимодействие Cu^{++} и Cl^- в условиях избытка Cl^- исследовалось в растворах $CuSO_4$ и $Cu\,(NO_3)_2$.

** На чертежах коэффициент поглощения ε обозначается буквой *K*.

сыщенном NaCl приведены на рис. 7. Изменение положения минимума на кривой поглощения и ε_{5290} сведены в следующей таблице.

Концентрация в моль/л	1,17	1,05	0,58	0,35	0,069
ε_{5290}	0,150	0,125	0,145	0,170	0,175
Положение минимума в Å	5260	5280	5300	5340	5340
Стадии	I	II	III	IV	IV

Постоянство ε_{5290} и положение минимума, а также тождественность кривых спектров поглощения с минимумом при 5340 Å для растворов $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ в насыщенном NaCl (рис. 8) дали нам право заключить, что вся медь в этих растворах находится в виде иона $(CuCl_4)^{--}$ и использовать кривую поглощения раствора $CuCl_2$ в NaCl для приведенных выше расчетов.

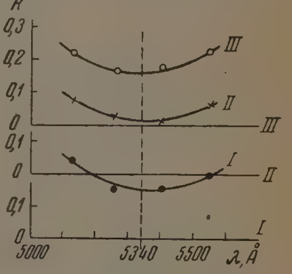


Рис. 8. Спектры поглощения $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ в насыщенном растворе NaCl для предельных концентраций, снижение которых не влечет изменения характера кривой поглощения. *I* — $CuCl_2$, $c = 0{,}274$ *M*; *II* — $CuSO_4$, $c = 0{,}352$ *M*; *III* — $Cu(NO_3)_2$, $c = 0{,}326$ *M*

То, что ион $(SO_4)^{--}$ не оказывает никакого существенного влияния на равновесие $(CuCl_4)\,Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^-$, подтверждается как тождеством кривых спектров поглощения на рис. 8, так и следующими данными:

цвет растворов $CuCl_2$ в воде и в насыщенном K_2SO_4 совершенно одинаков.

При отсутствии избыточных ионов хлора реакция $(CuCl_4)\,Cu \rightarrow (CuCl_4)^{--} + Cu^{++}$ не имеет места. Это подтверждается следующими данными.

В тех растворах, где медь находится в виде иона Cu^{++} или в виде иона $(CuCl_4)^{--}$, при $\lambda = 5290$ Å коэффициент поглощения равен 0,150 (рис. 1), а во всех растворах, где медь хотя бы частично находится в виде $(CuCl_4)Cu$, коэффициент поглощения будет меньше. В растворе, в котором вся медь находится в виде $(CuCl_4)\,Cu$, коэффициент поглощения должен быть равен 0,075. Следовательно, при $\lambda = 5290$ Å коэффициент поглощения меняется от 0,075 до 0,150 в зависимости от того, насколько сильно диссоциирована $(CuCl_4)Cu$. Пользуясь сведениями о коэффициенте поглощения, можно рассчитать процентное содержание Cu^{++} для обеих схем реакций и, сравнив эти данные с данными о составе раствора, полученными из рис. 4, заключить, какая реакция более вероятна.

Так, для раствора $CuCl_2$ с концентрацией $c = 1{,}15\,M$ (рис. 5) при $\lambda = 5290$ Å коэффициент поглощения $\varepsilon = 0{,}130$. Коэффициент поглощения теоретически равен 0,075. Степень диссоциации, вычисленная из отношения коэффициентов поглощения, $\alpha = 0{,}73$.

Процентное содержание Cu^{++}, вычисленное по степени диссоциации

для двух равновесий:

$$\text{I. } (CuCl_4)\,Cu \rightarrow 2Cu^{++} + 4Cl^{-} \quad 84\%,$$
$$\text{II. } (CuCl_4)\,Cu \rightarrow Cu^{++} + (CuCl_4)^{--} \quad 42\%.$$

Процент же содержания Cu^{++} в этом растворе, определенный из графика 4, равен 89%.

Эти данные еще раз подтверждают правильность предположения о том, что равновесие между Cu^{++} и Cl^{-} в водном растворе выражается уравнением:

$$(CuCl_4)\,Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^{-}.$$

Взаимодействие Cu^{++} и Cl^{-} в присутствии NO_3^{-}

При добавлении $NaNO_3$ растворы $CuCl_2$, кривые спектров поглощения которых характеризуются минимумом в области длин волн 5200—4950 Å, делаются более зелеными (т. е. минимумы на кривых сдвигаются в сторону длинных волн). Но если кривые поглощения раствора $CuCl_2$ имеют минимум 5200—5350 Å, то добавление $NaNO_3$ никак не изменяет спектра.

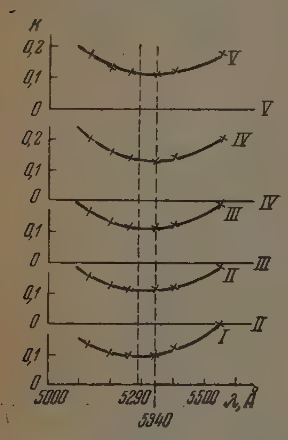


Рис. 9. Зависимость спектра поглощения $Cu(NO_3)_2$ в насыщенном растворе NaCl от концентрации меди. Концентрация $Cu(NO_3)_2$: *I* — 1,625 *M*; *II* — 1,38 *M*; *III* — 0,98 *M*; *IV* — 0,48 *M*; *V* — 0,32 *M*

В условиях избытка хлора, т. е. в растворах $Cu(NO_3)_2$ в насыщенном NaCl наблюдается то же самое (сдвиг равновесия в сторону образования $(CuCl_4)^{--}$) (рис. 9). Положение минимума на кривой поглощения достигает значения 5340 Å и делается постоянным при значительно более высоких концентрациях, чем в случае $CuSO_4$. Также значение коэффициента поглощения при 5290 Å (ε_{5290}) делается постоянным, уже начиная от концентрации 1 *M*, указывая, что вся медь перешла в ион $(CuCl_4)^{--}$. Присутствие иона $(NO_3)^{-}$ как бы содействует образованию комплексного иона $(CuCl_4)^{--}$.

Влияние температуры на взаимодействие Cu^{++} и Cl^{-}

При нагревании растворов $CuCl_2$ до 90° синие растворы делаются зелеными. При охлаждении до —5° все растворы делаются синими. Это явление можно объяснить тем, что $(CuCl_4)\,Cu$ диссоциирует тем сильнее, чем ниже температура. Уменьшение диссоциации с повышением температуры может иметь место лишь в том случае, если реакция образования исследуемого соединения идет с поглощением тепла, что и было для $Cu\,(CuCl_4)$ подтверждено следующим опытом:

При добавлении NaCl к 20 мл воды температура раствора понижается на 0,4° С. При добавлении такого же количества NaCl к 20 мл 0,6 *M* раствора $CuSO_4$ температура понижается на 2,4° С, т. е. образование соединения $(CuCl_4)Cu$ и комплексного иона $(CuCl_4)^{--}$ идет с поглощением тепла.

Свойство растворов $CuCl_2$ при изменении равновесия между Cu^{++} и Cl^{-} изменять цвет дает средство исследовать равновесие иона Cl^{-} с любым другим, даже неокрашенным ионом в растворах, содержащих ион Cu^{++}.

Zn^{++} и Cd^{++} дают такие же комплексные соединения [6] с галоидами, как и медь, но изучение этих соединений непосредственно в растворе затруднительно, так как растворы их бесцветны. Введение иона Cu^{++} в эти растворы открывает новые возможности для исследования равновесий Zn^{++} и Cl^-.

Взаимодействие Zn^{++} и Cl^- в растворе $CuCl_2$

При добавлении 1,19 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ к 50 мл 1,05 M раствора $CuCl_2$ цвет раствора изменился и стал значительно более синим (рис. 10) (объем раствора не изменился после добавления $ZnSO_4$).

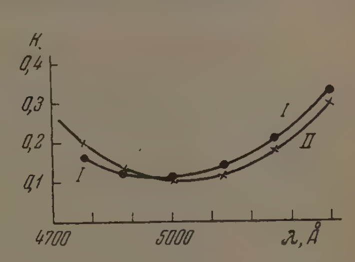


Рис. 10. Изменение спектра поглощения раствора $CuCl_2$ в присутствии $ZnSO_4$: I — раствор $CuCl_2$, $c = 1{,}05 M$ + $ZnSO_4$; II — раствор $CuCl_2$, $c = 1{,}05$ M

Исследуемый раствор $CuCl_2$ характеризуется следующими цифрами:

	До добавления $ZnSO_4$	После добавления $ZnSO_4$
Минимум кривой поглощения, в Å	5000	4970
Содержание $(CuCl_4)Cu$ в %	8	6

Повидимому, при добавлении $ZnSO_4$ к раствору $CuCl_2$ часть $(CuCl_4)Cu$ разрушилась, и раствор стал более синим из-за увеличения количества свободных ионов Cu^{++}. Так как $(CuCl_4)Cu$ в присутствии Zn^{++} частично распадается, можно предположить, что Zn^{++} образует комплексный ион $(ZnCl_4)^{--}$ [1] и что это соединение более прочно, чем комплексный ион меди.

Соединение иона цинка с хлором

Если допустить, что константа диссоциации $Cu(CuCl_4)$ остается неизменной в присутствии ионов цинка, то можно рассчитать количество хлора, связанного с Zn^{++}.

Константа диссоциации $(CuCl_4)Cu$ при 22° и $c_1 = 1{,}050\,M$, % $(CuCl_4)Cu = 6$, % $Cu^{++} = 94$, $K = 140$.

Концентрация Zn^{++} в растворе $c_2 = 0{,}083\,M$.

Равновесная концентрация Cl^-

$$K = \frac{[Cu^{++}]^2 [Cl^-]^4}{[Cu(CuCl_4)]} = 140;$$

$$c_3 = [Cl^-] = 1{,}51\,M.$$

Концентрация Cl^-, связанного с Cu^{++} в виде $(CuCl_4)Cu$

$$c_4 = \frac{1{,}05}{2} \cdot 0{,}064 = 0{,}126 \text{ м/л}$$

Общая концентрация Cl^- в растворе

$$c_5 = 1{,}05 \cdot 2 = 2{,}10\,M.$$

Концентрация Cl^-, связанного с Zn^{++}

$$c_5 - c_4 - c_3 = 2{,}10 - 1{,}51 - 0{,}126 = 0{,}36\ M.$$

На один моль Zn^{++} приходится

1) $\frac{[Cl^-]}{[Zn^{++}]} = \frac{0{,}36}{0{,}083} \cong 4{,}3$ моля хлора;

2) 1 моль SO_4^{--};

3) 2,1 моля Cu^{++}, не сказывающегося на окраске раствора.

На основании этих данных, показывающих, что один моль цинка удерживает около четырех молей хлора и одного моля меди, можно предположить следующее: в описанном растворе Zn^{++} находится в виде $(ZnCl_4)\,Cu$.

Замечания по методике экспериментов

Спектры поглощения снимались при помощи монохроматора У. М.-2.

Спектр регистрировался при помощи селенового фотоэлемента ПС-341.

Фототок измерялся зеркальным гальванометром ПС-26 с чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}$.

Ток, питающий осветитель (12-вольтовую лампу), стабилизировался до 0,5% феррорезонансным стабилизатором.

Точность в определении минимума на кривой спектра поглощения $\pm$ 10 Å.

Воспроизводимость определения коэффициента поглощения $\varepsilon \pm 3\%$.

Основной источник ошибки опыта — колебание температуры более чем на один градус.

Выводы

1. $CuCl_2$ в водных растворах образует соединение $(CuCl_4)\,Cu$, которое с уменьшением концентрации $CuCl_2$ диссоциирует по уравнению

$$(CuCl_4)\,Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^-. \quad (1)$$

2. Равновесие (1) смещается с изменением температуры.

3. Схема реакции изменяется в присутствии избытка ионов Cl^-

$$(CuCl_4)\,Cu + n\,Cl^- \rightarrow 2\,(CuCl_4)^{--} + (n-4)\,Cl^-; \quad (2)$$

равновесие сдвигается влево в присутствии NO_3^-.

4. Дан метод количественного определения равновесных концентраций Cu^{++} и $(CuCl_4)\,Cu$ в растворах $CuCl_2$.

5. Реакция образования $(CuCl_4)\,Cu$ по уравнению реакции (1) эндотермична.

6. По изменению цвета растворов $CuCl_2$ можно судить о свойствах комплексных соединений с ионами хлора других катионов, присутствующих в этих растворах.

7. Zn^{++} в растворе, содержащем ионы Cu^{++}, SO_4^{--} и Cl^-, образует комплексное соединение $(ZnCl_4)\,Cu$.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
26.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Donnan, H. Bassett, I. Fox, Journ. Chem. Soc., **81**, 939, 1902; V. Kolschütter, Ber., **37**, 1161, 1904; Л. М. Кучеров, ЖРФ-ХО, **36**, 1510, 1904; G. Donnan, H. Bassett, Journ. Amer. Chem. Soc., **34**, 409, 1905.
2. Gladstone, Journ. Chem. Soc., **8**, 221, 1854.
3. G. Donnan, H. Bassett, Proc. Chem. Soc., **18**, 164, 1902.
4. G. Lewis, Zs. phys. Chem., **52**, 222, 1905; **56**, 223, 1906. W. Biltz, Zs. phys. Chem., **40**, 299, 1902.
5. H. Jones a. I. Anderson, The absorption spektra of solution, Waschington, 1, 1909.

ДИСКУССИЯ

О ПУТЯХ РАЗВИТИЯ СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ А. М. БУТЛЕРОВА И СПОСОБЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

К. П. Медведев

Дискуссии по вопросам теории химического строения, проходившие в последние два-три года в различных научно-исследовательских институтах, высших учебных заведениях и академиях наук, а также на страницах химических журналов, с полной убедительностью показали несостоятельность лженаучной, идеалистической теории резонанса. В этом заключается основное значение проведенных дискуссий. В ходе обсуждения проблем теории химического строения было также с неопровержимой ясностью установлено, что основой дальнейшего развития теории химического строения являются те представления, которые углубляют и развивают структурную теорию великого русского ученого А. М. Бутлерова.

Однако следует заметить, что ни одна из проходивших многочисленных дискуссий не дала коренного решения вопросов, поставленных развитием современной науки в области строения молекул. Это объясняется тем обстоятельством, что обсуждению подвергались главным образом вопросы теории химического строения органических соединений, и очень мало уделено внимания вопросам теории строения нерганических и комплексных соединений. Между тем в настоящее время излишне доказывать, что решение проблем химического строения может быть успешным только в том случае, если они будут решаться не изолированно одна от другой, а во взаимосвязи, комплексно.

Перед химиками в настоящее время возникла задача не только объяснить и отобразить строение органических соединений, но также согласовать теорию строения комплексных соединений с классической бутлеровской теорией строения. Обе эти теории, основываясь на громадном экспериментальном материале и отражая реально существующую действительность, все же до настоящего времени, как справедливо замечает Г. В. Челинцев [1], остаются несогласованными.

Основой согласования указанных теорий, а также решения многих вопросов теории химического строения, является, по нашему мнению, развиваемая в этой статье теория одноэлектронной связи.

Дело в том, что химики до настоящего времени основное внимание уделяли преимущественно двухэлектронной связи, в результате чего постулат эквивалентности, говорящий о том, что одной химической связи соответствует пара спаренных электронов, был возведен в абсолют [2]. Между тем огромный экспериментальный материал, накопленный в органической и неорганической химии, а также в химии комплексных соединений, убеждает нас в том, что несоответствие классической структуры молекулы реальным ее свойствам в большинстве случаев обусловлено наличием особого рода связи — одноэлектронной связи. Этому типу связи до сих пор химики уделяли очень мало внимания.

В настоящей статье мы предприняли попытку объяснить некоторые существующие факты из области органической и неорганической химии, а также химии комплексных соединений с точки зрения одноэлектронной связи, положив в основу теорию А. М. Бутлерова. Мы полагаем, что положения, высказанные здесь в самых общих чертах, помогут химикам быстрее освободиться от наследия махистской теории резонанса и двинуть вперед дальнейшее развитие структурной теории А. М. Бутлерова.

Строение некоторых неорганических соединений с точки зрения теории одноэлектронной связи

В химии экспериментально (спектроскопически) было обнаружено существование молекулярного иона водорода H_2^+, в котором химическая связь осуществляется при помощи одного электрона.

Кроме того, в химии известны молекулы и ионы с нечетным числом электронов, такие как NO, NO_2, ClO, O^-_2 и др., устойчивость которых «теория резонанса» объясняла наличием так называемой «трехэлектронной связи». Например, NO_2 приписывались «резонансные структуры» с трехэлектронными связями (рис. 1, а).

Подобная трактовка вопроса противоречила не только основному требованию структурной теории А. М. Бутлерова о наличии только одной структурной формулы для изображаемой молекулы, но также и основному положению классической электронной теории о возможности существования у элементов первых трех периодов периодической системы Д. И. Менделеева устойчивого октета электронов. Действительно, в оболочках атомов N и O получалось по девяти электронов.

Между тем, если исходить из указанного выше требования теории строения А. М. Бутлерова, то строение молекулярного иона водорода следует изображать

Рис. 1

одной формулой (рис. 1, б). Здесь и в последующих формулах волнистой линией изображается одноэлектронная связь.

Если написать электронные формулы для молекул с нечетным числом электронов, таких как NO и ClO, то последние будут изображаться формулами (рис. 1, в).

Рис. 2

Подсчет числа электронов у каждого атома в приведенных формулах, считая электрон одноэлектронной связи принадлежащим обоим атомам, показывает, что атомы имеют октет электронов, как того и требует классическая электронная теория.

Для молекулы NO_2 возможна структурная формула (рис. 1, г), в которой имеется одноэлектронная связь и октет электронов у каждого атома.

В согласии с физико-химическими данными (расстояния между атомами, парамагнетизм и др.) строение иона O_2^- и молекулы O_2 следует изображать формулами (рис. 1, д).

Наличие в молекуле O_2 двух одноэлектронных связей типа, представленного на рис. 1, е, объясняет ее парамагнитные свойства.

Химические и физико-химические свойства молекулы озона также наилучшим образом передаются формулой с двумя одноэлектронными связями (рис. 2, а).

В литературе подробно обсуждался вопрос о строении групп и ионов, таких как $R - NO_2$ и $R - COO^-$, в которых экспериментальные данные (расстояния и углы между атомами) указывают на равноценность обоих атомов кислорода.

Легко видеть, что равномерное распределение электронной плотности между обоими атомами кислорода обеспечивается возникновением двух одноэлектронных связей типа (рис. 2, б), вследствие чего нитрогруппа получает одно определенное строение (рис. 2, в, I), а ион карбоновой кислоты должен изображаться формулой (рис. 2, в, II).

Из приведенных выше примеров видно, что механизм образования одноэлектронной связи зачастую такой же, как и механизм образования «координационной» или «семиполярной двойной связи». В окиси триалкиламина «семиполярная двойная связь» образуется за счет пары электронов, принадлежащих атому азота, причем атомы N и O

получают устойчивую восьмиэлектронную оболочку и противоположные электрические заряды (рис. 2, г).

В молекуле ClO_2, которая с точки зрения теории одноэлектронной связи имеет строение, указанное на рис. 2, д, имеется одна «семиполярная двойная связь» между атомами Cl и O, образованная за счет пары электронов атома хлора, и одна одноэлектронная связь, также образованная за счет электрона атома хлора.

В совокупности атому хлора мы должны приписать положительный заряд, равный 1,5 *e*, соответственно атомы кислорода получат противоположный заряд, также равный 1,5 *e*.

Рис. 3

Значительные затруднения вызывает объяснение строения и свойств галоидных и кислородных соединений серы. Так, в соединениях SO_2Cl_2, SO_2F_2, SO_3F', SO_4'' и т. д., согласно классической структурной теории, атом серы проявляет валентность, равную шести, в SO_2 — равную четырем. Между тем, электронографическое исследование показывает, что во всех этих соединениях расстояние S — O имеет приблизительно одну и ту же величину, равную длине, которую следует ожидать для расстояния в двойной связи S = O (около 1,43 ± 0,02 Å). Уэллс [3] замечает, что близость этих расстояний не согласуется с типами «резонанса», принятыми для этих молекул. Следовало бы ожидать, что в SO_2 существуют связи, имеющие на 50% характер двойных связей, соответственно в SO_3 связи должны иметь на 30% характер двойных связей.

Это противоречие легко объясняется, если строение указанных соединений серы представить с учетом основных требований структурной теории А. М. Бутлерова и классической электронной теории.

Тогда для молекулы SO_2 мы должны написать следующую электронно-структурную формулу, показанную на рис. 3, а.

Молекулы серного ангидрида и хлористого сульфурила будут изображаться соответственно формулами, приведенными на рис. 3, б.

Приведенные формулы объясняют близость расстояний S — O в SO_2, SO_3, SO_2Cl_2 и SO_2F_2, так как во всех этих соединениях содержатся связи одинакового типа за исключением одной связи в молекуле SO_3.

Однако не всегда элементы первых трех периодов дополняют свою внешнюю электронную оболочку до восьми.

Строение молекул шестифтористой серы и пятифтористого фосфора, с точки зрения развиваемой нами теории, следует изображать электронно-структурными формулами, приведенными на рис. 3, в.

Очевидно, что элементы S и P в указанных соединениях образуют число одноэлектронных связей, равное числу их валентных электронов.

Мы бы могли значительно увеличить число примеров из области неорганической химии, которые с полной определенностью указывают на широкое распространение одноэлектронной связи в этой области химии. Однако уже приведенных примеров, по нашему мнению, достаточно для того, чтобы химики обратили внимание на этот вид связи. Очевидно, что не только кислород может образовывать «полуполярную двойную связь» с атомами, имеющими свободные электроны, но также и другие элементы, как Cl, Br, J, F и др., могут образовать подобную связь, которую в данном случае можно было бы назвать «полуполярной одинарной связью».

Таким образом, на основе приведенного выше материала мы можем установить следующие типы одноэлектронных связей.

1) Изолированная одноэлектронная связь, как в молекулярном ионе водорода (рис. 4, а). Эта связь может быть обнаружена по ее парамагнетизму, обусловленному

наличием нескомпенсированного магнитного момента единственного электрона, осуществляющего связь.

2) Симметричная одноэлектронная связь типа, приведенного на рис. 4, б, как в молекулах с нечетным числом электронов NO, NO_2, а также в молекуле O_2. Эта связь также парамагнитна, так как магнитный момент одного из трех электронов остается нескомпенсированным.

Рис. 4

3) Несимметричная одноэлектронная связь типов, приведенных на рис. 4, в и 4, г. Этот вид одноэлектронной связи является наиболее распространенным. Молекулы и ионы, содержащие одноэлектронную связь этого типа, не обнаруживают парамагнетизма, так как магнитный момент электрона, осуществляющего одноэлектронную связь между атомами *A* и *B*, скомпенсирован магнитным моментом электрона, который находится у ядра *B*.

Природа химической связи в ковалентных комплексных соединениях

Вопрос о природе сил комплексообразования до настоящего времени привлекает пристальное внимание очень многих исследователей. При этом одни авторы приписывают комплексам гетерополярную структуру, исходя из электростатических и поляризационных представлений, другие же, напротив, придерживаются того мнения, что связи между центральным атомом и присоединенными молекулами имеют ковалентный характер [4].

Однако Я. К. Сыркин на основе экспериментальных данных о диамагнетизме комплексных соединений платины приходит к тому выводу, что предельно-электростатическая теория не согласуется с опытом, поскольку ион Pt^{++}, например, в соединении $K_2[PtCl_4]$ должен быть парамагнитным. Точно так же другое представление, согласно которому центральный атом образует ковалентные связи со всеми окружающими его атомами и группами, также не соответствует действительности, так как центральным атомам, например, в ионах $[PtCl_4]^{--}$ и $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ приходится приписывать несколько отрицательных зарядов (два Pt и три Co) согласно представленным на рис. 5, а формулам.

Рис. 5

Так как сродство атома только к одному электрону бывает экзотермичным, а для второго оно уже эндотермично, то одновременное пребывание нескольких лишних электронов в поле одного атома энергетически невыгодно. На основе приведенных экспериментальных данных Я. К. Сыркин приходил к выводу о наличии «резонанса» многочисленных структур. Однако приведенные экспериментальные данные, а также огромный экспериментальный материал химии комплексных соединений, указывают на то, что в ковалентных комплексных соединениях имеется особый тип связей, а именно — одноэлектронные связи. Приняв существование одноэлектронных связей, мы можем описать химические и физико-химические свойства всех классов комплексных соединений. Например, с этой точки зрения, строение дихлордиаминплатины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ можно представить таким образом, что в этом соединении имеются две одноэлектронные связи (рис. 5, б) и две одноэлектронные связи (рис. 5, в). Первые образованы за счет двух электронов Pt, а вторые — за счет двух электронов атомов N. Вследствие этого центральный атом Pt будет не заряжен, так как на его долю приходится электронная плотность в 2 *e*, в то время как атом хлора получит отрицательный заряд, равный $^1/_2$ *e*,

а атом N — положительный заряд, также равный $^1/_2\,e$. Молекула в целом будет нейтральной и будет изображаться формулой, приведенной на рис. 6, а.

При действии избытка аммиака в водном растворе на дихлордиаминплатину последняя переходит в $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Образовавшееся соединение имеет структурную формулу, приведенную на рис. 6, б.

При этом платина, как и в предыдущем случае, останется нейтральной в электрическом отношении, а заряд комплексного иона будет обусловлен четырьмя плюсполовинными зарядами атомов азота, что в сумме дает заряд комплексного иона, равный плюс $2\,e$.

а б в

Рис. 6

Приведенный механизм комплексообразования с предельной ясностью вскрывает природу сил комплексообразования. Очевидно, что не существует никакого возбуждения дополнительных неподеленных электронов у центрального атома, как это представлялось «теорией резонанса».

а б

Рис. 7

Выигрыш энергии при комплексообразовании большей частью получается за счет энергии ионного взаимодействия. Например, если в $PtCl_2$ связи Pt — Cl ковалентны, то в случае присоединения двух молекул NH_3 и образовании четырех одноэлектронных связей энергия системы должна измениться мало, однако дополнительный выигрыш энергии происходит при взаимодействии противоположно заряженных атомов азота и хлора. При дальнейшем присоединении двух молекул аммиака число одноэлектронных связей не изменяется, однако появляется дополнительное взаимодействие комплексного иона $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ с двумя ионами хлора.

Представление о координационной связи как об одноэлектронной связи не противоречит принципу Паули, так как на каждом уровне энергии системы, приведенной на рис. 6 в, будет находиться по два электрона с противоположными спинами.

При рассмотрении строения комплексных цианидов, с точки зрения теории одноэлектронной связи, оказывается, что центральные атомы в этих случаях чаще всего имеют нулевой заряд и в редких случаях заряд, равный $1\,e$. Строение ионов $[Fe(CN)_6]^{3\ominus}$ $[Fe(CN_6)]^{4\ominus}$ и $[Mo(CN)_8]^{4\ominus}$ изображается следующими формулами, представленными на рис. 7, а.

Из приведенных формул видно, что заряд комплексного иона за исключением $[Fe(CN)_6]^{4-}$ обусловлен не зарядом центрального атома, а зарядом присоединенных CN-ионов, которые при образовании одноэлектронной связи с центральным атомом

уменьшают свою электровалентность каждый наполовину и получают заряд, равный минус 0,5 *e*.

В комплексном ионе $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ центральный атом Co также не несет заряда, равного 3 *e*. Как видно из приведенной ниже формулы, кобальт имеет нулевой заряд,

Рис. 8

а суммарный заряд иона обусловлен шестью плюсполовинными зарядами атомов азота. Гидраты имеют строение, аналогичное аммиакатам (рис. 7, б).

Рис. 9

В аммиакатах четырехвалентной платины во всех комплексных соединениях приведенного ниже переходного ряда платина сохраняет положительный заряд, равный 1 *e* (рис. 8).

Значительные затруднения до настоящего времени вызывает объяснение физико-химических свойств и строения карбонилов металлов. «Теория резонанса» приписывает окиси углерода в карбонилах металлов способность к отдаче электронов, а металлам, образующим карбонилы, способность к присоединению 8 электронов. При этом, по утверждению этой «теории», в карбонилах металлов происходит «резонанс структур», в результате чего атомы металлов образуют ковалентные одинарные и двойные связи с группой CO. Атому металла, например никелю в тетракарбониле никеля, приходится в таком случае приписывать отрицательный заряд, равный 4 *e* (рис. 9, а).

Между тем все имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что металлы, которые образуют карбонилы (Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W и др.), не присоединяют электроны, а отдают их молекуле окиси углерода. Последняя при этом превращается из (I) в (II) (рис. 9, б).

Тогда строение, например, $Ni(CO)_4$ выразится формулой, приведенной на рис. 9, в.

Необходимо также остановиться на проблеме «квази-комплексных соединений», подробно исследованных А. Н. Несмеяновым и его сотрудниками [5—7]. Квази-комплексными соединениями были названы продукты присоединения галогенидов металлов к непредельным соединениям — этилену, ацетилену и др., которые в зависимости от условий проявляют себя то как комплексные соединения (например, $C_2H_2 \cdot HgCl_2$), то как продукты присоединения по кратной связи (например, Cl—CH=CH—Hg—Cl).

Необходимо было объяснить полярный характер связей C — Hg — Cl и C — Cl, электроположительный характер группы HgCl, электроотрицательный характер атома Cl, легкость замещения группы HgCl электрофильными и атома хлора нуклеофильными реагентами, легкое выделение молекулы ацетилена или олефина при взаимодействии с иодом и другими реагентами и ряд других свойств.

Указанные свойства «квази-комплексных соединений» были объяснены наличием в их молекулах сопряжения σ-связей металл—углерод и углерод — металлоид, что изображалось при помощи изогнутых стрелок. Например, σ-сопряжение для β-хлорвинил меркурхлорида и β-хлормеркурэтанола изображалось стрелками, как показано на рис. 10,а.

Рис. 10

Естественно также возник вопрос о том, является ли σ-сопряжение постоянно присущим эффектом в молекуле «квази-комплексного соединения», или же оно наступает в момент атаки реагента (эффект поляризуемости, динамический эффект). Авторы в последних работах стали на ту точку зрения, что основным является динамический эффект, т. е. смещение электронов в момент реакции по системе сопряженных связей. Таким образом, природа σ-сопряжения в квази-комплексных соединениях не была вскрыта до конца, химическое строение этого большого класса соединений не было установлено.

Рассматривая все перечисленные выше свойства квази-комплексных соединений, мы приходим к выводу, что они могут быть поняты и удовлетворительно объяснены только в том случае, если эти соединения рассматривать как обычные комплексные соединения на основе развиваемой в этой статье теории одноэлектронной связи.

Тогда строение транс-β-хлорвинилмеркурхлорида должно передаваться следующей формулой, приведенной на рис. 10, б.

Для хлормеркурэтанола должна быть принята формула, указанная на рис. 10, в.

Следовательно, основная причина, обуславливающая σ-сопряжение, заключается в образовании одноэлектронной связи типа, представленного на рис. 10, г, между атомом металла и С-атомом углеводородного радикала. Совершенно очевидно, что σ-сопряжение является постоянным, присущим квази-комплексным соединениям эффектом, а не динамическим эффектом, возникающим в процессе реакции.

Из приведенных примеров видно, что только теория одноэлектронной связи позволяет изобразить строение комплексных соединений одной формулой, как того и требует структурная теория А. М. Бутлерова.

Строение бензола, нафталина и других ароматических соединений и ориентация заместителей

В молекуле бензола, как показывают экспериментальные данные, имеется равномерное распределение электронной плотности между всеми углеродными атомами бензольного кольца. На этом основании молекулу бензола изображают структурной формулой, приведенной на рис. 11, а.

Это не противоречит принципу Паули, так как на каждом уровне энергии такой системы будет находиться по два электрона с противоположными спинами, что можно изобразить показанной на рис. 11, б схемой.

Д. Н. Шигорин [2] также утверждает, что в бензоле между атомами углерода образуется своя особая связь, качественно не сводимая ни к какой другой связи, ни

к сумме связей, и предлагает назвать этот вид связи π_2-связью. Однако нам представляется, что этот особый вид связи в бензоле есть не что иное, как одноэлектронные связи, замкнутые в шестиэлектронный ароматический цикл согласно приведенной выше схеме. Наличие шестиэлектронного цикла и обуславливает ароматический характер молекулы бензола. Строение молекулы бензола лучше всего изображать формулой (рис. 11, в), где волнистой линией показаны одноэлектронные связи, замкнутые в шестичленный цикл.

Электронная формула бензола (рис. 11, г) показывает, что в бензольном кольце каждый атом углерода окружен октетом электронов, и все атомы углерода равноценны и не полярны. Стабилизация системы происходит не благодаря появлению «энергии резонанса», а вследствие образования одноэлектронных связей. Опытное значение энергии одноэлектронной связи (рис. 11, д) в бензоле можно определить как разность между энергией образования бензола (1039 ккал) и суммой энергии шести связей С—С

а б

в г

д

Рис. 11

и шести связей С—Н, деленную на шесть. Получается величина, равная 27,3 ккал, что очень близко к теоретической. Последняя должна составлять около 29,3 ккал (половина энергии двухэлектронной связи С—С). Чтобы в молекуле бензола произошла реакция присоединения, необходимо разрушить одноэлектронный цикл, т. е. затратить энергию, равную $27{,}3 \times 6 = 163{,}8$ ккал. Как видно, эта энергия почти в два раза превышает энергию связи С—Н, равную 87,3 ккал. Только этим можно объяснить тот парадоксальный факт, что при действии различных химических реагентов на ароматическое ядро происходят реакции замещения, но не реакции присоединения.

Воздействие атомов и групп, связанных с бензольным ядром, способно нарушить симметрию в распределении электронной плотности в одноэлектронном цикле, что и обуславливает ориентацию заместителей.

Если с бензольным ядром связана группа, имеющая легкоподвижные «свободные» электроны, как, например, группа $-NH_2$, то под действием положительного поля углеродного атома электронная оболочка атома N будет деформироваться. Другими словами, свободные электроны атома N несколько сдвинутся по направлению к атому углерода бензольного кольца, вследствие чего положительный заряд этого атома частично будет нейтрализован за счет электронов атома азота. Вследствие этого притяжение C_1 атомом электронов одноэлектронного цикла, которые находятся между $C_1 - C_2$ и $C_1 - C_6$ атомами, несколько уменьшится, и эти электроны незначительно сдвинутся к C_2 и C_6 атомам. Так как электроны, осуществляющие одноэлектронные связи между $C_2 - C_3$ и $C_5 - C_6$ атомами, имеют противоположные спины по отношению к приблизившимся электронам, то они не оттолкнутся от последних, а, напротив, немного притянутся к ним. Таким образом на орто-углеродных атомах возникнут небольшие избыточные отрицательные заряды. Тогда оставшиеся два электрона, имеющие противоположные спины, притянутся к четвертому (пара)-С атому и на нем также возникнет небольшой отрицательный заряд.

Соответственно, на мета-С атомах и атоме N аминогруппы появятся небольшие избыточные положительные заряды. Описанный здесь механизм частичного нарушения симметричного строения одноэлектронного цикла или механизм поляризации можно изобразить схемой, представленной на рис. 12, а, где электроны одноэлектронного цикла показаны кружочками.

В соответствии с такой поляризацией катионоидные реагенты будут направляться в орто- и пара-положения, анионоидные и в мета-положения. Попытка Д. Н. Шигорина [2] объяснить реакцию катионоидных реагентов с орто- и пара-углеродными атомами их большей ненасыщенностью по сравнению с мета-С-атомами ничем не обоснована и не согласуется с экспериментальными данными.

Ориентирующее влияние заместителей (II) рода, таких, как $\overset{\oplus}{N}R_3$, $\overset{\oplus}{N}O_2$ и т. д., также легко объясняется на основе высказанного выше механизма поляризации одноэлектрон-

ного цикла. В этом случае группа, притягивающая электроны, будет уменьшать электронную плотность у C атома, связанного с этой группой. Поэтому атом C_1 больше притянет к себе электроны одноэлектронного цикла, находящиеся между C_1—C_6 и C_1—C_2 атомами, вследствие чего связь этих электронов с электронами, которые находятся между C_2—C_3 и C_5—C_6 атомами, несколько ослабится. Последние приблизятся к C_3 и C_6 атомам и притянут к себе электроны, осуществляющие одноэлектронные связи между C_3—C_4 и C_4—C_5 атомами. Таким образом, избыточная электронная плотность окажется теперь на 3-м и 5-м, т. е. на мета-C атомах (рис. 12, б).

В соответствии с такой поляризацией одноэлектронного цикла катионоидные реагенты будут направляться в мета-положения, а анионоидные — в орто- и пара-положения.

Следует еще раз подчеркнуть, что описанный механизм поляризации необходимо понимать как незначительный сдвиг электронов к соответствующим C атомам бензольного кольца, который никоим образом не приводит к возникновению секстета и октета электронов у C атомов, как это представляет Г. В. Челинцев [1].

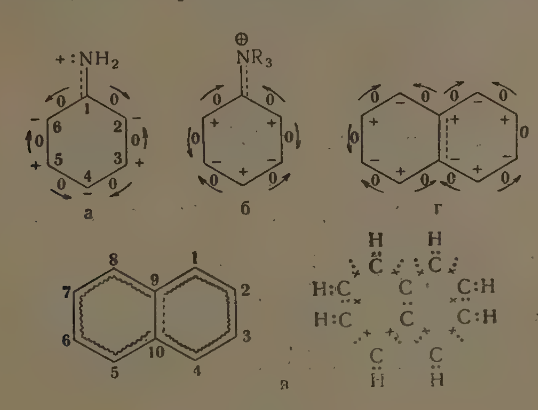


Рис. 12

С точки зрения теории одноэлектронной связи, в молекуле нафталина имеются десять одноэлектронных связей, которые замкнуты в один общий десятиэлектронный цикл, что обеспечиваст каждому атому углерода устойчивую восьмиэлектронную оболочку (рис. 12, в).

Однако в молекуле нафталина уже нет такого симметричного одноэлектронного цикла, как в бензоле.

Притяжение электронных облаков 9-м и 10-м C атомами приводит к нарушению симметричного строения, и одноэлектронный цикл поляризуется (рис. 12, г).

Как видно из приведенной схемы (рис. 12 г.), в нафталине два α-углеродных атома имеют избыточную электронную плотность и два α-C атома несколько «ненасыщены».

В соответствии с этим как катионоидные, а так же и анионоидные реагенты направляются в α-положения. При вступлении заместителей в нафталиновое ядро поляризация одноэлектронного цикла еще более усиливается. Применение описанного выше принципа поляризации одноэлектронного цикла для нафталина приводит к правилам ориентации заместителей в нафталиновом ядре, которые полностью согласуются с опытом.

Принцип одноэлектронного цикла позволяет изобразить строение самых сложных ароматических систем. Например, молекула коронена должна иметь формулу, приведенную на рис. 13,а.

В этой молекуле имеются два замкнутых одноэлектронных цикла: один внешний (большой), состоящий из восемнадцати одноэлектронных связей, и один внутренний (малый), который представляет собой не что иное, как шестичленный одноэлектронный цикл, аналогичный бензольному. Однако для химии пирена значительный интерес представляет формула, приведенная на рис. 13, б.

В этом соединении имеется периферийный цикл из 14 одноэлектронных связей, а между двумя центральными углеродными атомами существует двойная связь особого типа, которая вследствие взаимодействия с одноэлектронным циклом утрачивает способность к легкому присоединению атомов Cl, Br и др., что свойственно изолированной этиленовой связи.

В заключение этого раздела приведем пример того, как, пользуясь представлениями об одноэлектронной связи и одноэлектронных циклах, можно легко решать самые трудные проблемы строения очень сложных органических веществ. В литературе неоднократно обсуждался вопрос о строении молекулы порфиридина. С точки зрения классической структурной теории строение этого вещества можно изобразить формулой, приведенной на рис. 13, в.

Однако такому строению противоречит тот хорошо установленный факт, что атом азота не может образовать пяти ковалентных связей. Между тем, как видно из приведенной формулы, двум атомам N (обозначены цифрами 1 и 2) приходится приписывать пять ковалентных связей. Кроме того, молекула порфиридина обладает и другими замечательными свойствами. Измерения магнитной восприимчивости [8] показали, что

Рис. 13

порфиридин имеет восприимчивость, соответствующую двум непарным электронным спинам. На основании этого порфиридину приписывают бирадикальную форму, и наблюдаемые явления объясняют существованием равновесия между приведенной выше диамагнитной формой порфиридина и парамагнитной формой с двумя электронами неспаренными (рис. 13, г) [9].

Рис. 14

Однако легко видеть, что эта формула также неудовлетворительна с точки зрения современных представлений о валентности. Как видно из приведенной формулы, первому и второму атомам азота уже приписывается валентность, равная четырем. У этих же атомов находится еще по одному свободному электрону, что приводит к возникновению девятиэлектронной оболочки у атомов азота. Очевидно, что для этого вещества нельзя написать структурную формулу с обычными валентностями атомов. Строение и все описанные выше свойства молекулы порфиридина можно объяснить только на основе представлений об одноэлектронной связи. Устойчивая при низких температурах форма диамагнитного порфиридина имеет, с этой точки зрения, строение, показанное на рис. 14, а.

В этой молекуле в группе атомов O — N — C — N — N — C — N — O образуется система одноэлектронных связей, в которой участвует 8 электронов. Все электроны

спарены, вследствие чего магнитный момент молёкулы равен нулю. Превращение диамагнитной формы в парамагнитную происходит вследствие образования двух двойных связей N = C в указанной выше группе атомов. Чтобы при этом сохранился октет электронов у каждого атома, необходимо, чтобы между атомами N и O как в правой, так и в левой половине молекулы образовалась одноэлектронная связь типа A•〜〜〜B•, которая, как уже указывалось выше, парамагнитна. Следовательно, строение парамагнитной, высокотемпературной формы порфиридина выразится формулой, приведенной на рис. 14, б.

На основании изложенного ароматические связи мы можем определить как одноэлектронные связи, замкнутые в особые циклы; в бензоле, пиридине и тиофене — это шестиэлектронный, в нафталине — десятиэлектронный, в антрацене и фенантрене — четырнадцатиэлектронный циклы, которые и определяют ароматический характер этих соединений. Однако наличие одного такого цикла не охватывает всего многообразия строения органических молекул. Последние могут содержать наряду с одноэлектронными циклами также и «двойные связи», как в описанной выше молекуле пирена.

Строение молекул и окраска

Как известно, с физической точки зрения, поглощающая свет молекула может быть уподоблена электрическому заряду, осциллирующему под действием переменного электрического поля световой волны, и получила название молекулярного осциллятора f_e [10].

Очевидно, что физическая картина поглощения света молекулой красителя должна соответствовать химической модели (строению) молекулы, и, наоборот, химическая модель (строение молекулы) должна отражать физическую сущность явления. Распространенная хиноидная теория цветности Витта — Нецкого, объясняющая явления поглощения в видимой части спектра молекулами красителей, с точки зрения преобразования бензольных структур в хиноидные, не отражала физической сущности явлений. Точно так же бензоидная теория Дильтея и Вицингера [11], которая окрашенным солевым азо- и триарилметановым красителям приписывала не хинодиное, а бензоидное строение с зарядами на центральном атоме C или атомах N, оказалась несостоятельной, так как охватывала очень незначительный круг явлений.

В «теории резонанса» была сделана попытка примирить обе указанные теории цветности в понятиях о «резонансе» молекул красителей между бензоидной и хиноидной «структурами». Как известно, эта попытка окончилась полным крахом.

По нашему мнению, основной причиной появления глубокой окраски является возникновение системы одноэлектронных связей в молекуле красителя. Система одноэлектронных связей, простирающаяся от одного ауксохрома до другого, и есть та электронная оболочка молекулы, которая вызывает интенсивное поглощение колебаний световой волны и появление глубокой окраски.

Для подтверждения этого положения приведем следующий весьма характерный пример. Известна группа так называемых метиновых красителей с нечетным числом углеродных атомов типа $R_2N — CH = CH — CH = CH — CH = NR \cdot HCl$.

Однако самым замечательным для этого класса соединений является то, что соединения с четным числом углеродных атомов типа $R_2N — CH = CH — CH = CH —$ — NHR не дают окраски при действии HCl. Этот поразительный факт не мог быть объяснен ни одной из существующих теорий цветности. Требование нечетного числа углеродных атомов для возникновения окраски, выдвинутое еще Кёнигом, открывшим этот класс красителей, многим авторам до настоящего времени кажется непонятным и натянутым.

Все указанные трудности в объяснении свойств метиновых красителей разрешаются очень легко, если к этому вопросу подойти с точки зрения одноэлектронной связи. Совершенно очевидно, что при действии HCl на соединение с нечетным числом углеродных атомов (I) происходит перегруппировка двойных связей в систему одноэлектронных связей (II) (рис. 15, а). При этом оба атома N становятся равноценными, получая заряд, равный $^1/_2\oplus$, что в сумме дает заряд всего иона, равный $1\oplus$. Последний нейтрализуется отрицательным зарядом иона хлора.

Напротив, соединения с четным числом углеродных атомов при действии HCl не могут перестроить двойные связи в одноэлектронные. У таких соединений при переходе к одноэлектронным связям все атомы системы N — C — C — C — C — N получают заполненную восьмиэлектронную оболочку, и, кроме того, остается еще один лишний электрон, для которого не находится свободной ячейки в атомах азота и углерода (рис. 15, б).

Механизм возникновения цветности у триарилметановых красителей совершенно аналогичен описанному выше механизму возникновения цветности у метиновых красителей. При диссоциации соли карбинольного основания образуется карбониевый ион $[Ar_3C^{\oplus}]^{\oplus}$. У атома углерода в валентном состоянии $\equiv C^{\oplus}$ нехватает двух электронов до устойчивой восьмиэлектронной оболочки. Стремясь заполнить электронную оболочку до восьми, атом углерода отбирает два электрона от двух бензольных колец, а последние восстанавливают это число электронов за счет свободных электронов атомов азота

ауксохромных групп. При этом образуется система одноэлектронных связей, простирающаяся от одного атома азота ауксохромной группы до другого. Два электрона в каждом из бензольных колец образуют при этом двойные связи.

Тогда строение малахитового зеленого I и кристаллического фиолетового II выразится формулами, приведенными на рис. 15, в.

$$\underset{\text{I}}{R_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}NR} + HCl \xrightarrow{\text{а}} \underset{\text{II}}{(\overset{\oplus 1/2}{R_2N}\doteq CH\doteq CH\doteq CH\doteq CH\doteq CH\doteq \overset{\oplus 1/2}{NHR})^{\oplus}}$$

$$R_2\ddot{N}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\ddot{N}HR + HCl \xrightarrow{\text{б}} (\overset{\oplus 1/2}{R_2N}\doteq CH\doteq CH\doteq CH\doteq CH\doteq \overset{\oplus 1/2}{NHR})^{\oplus} + e$$

I II

Рис. 15

Пользуясь представлением о поляризации одноэлектронного цикла в ядре бензола под влиянием заместителей (I) и (II) рода, легко предсказать батохромный и гипсохромный эффекты в молекулах красителей.

Можно привести еще ряд примеров, показывающих, что появление окраски соединения связано с возникновением системы одноэлектронных связей.

Мы ограничимся лишь некоторыми наиболее характерными.

Выше приводилось строение порфиридина. Очевидно, глубокая окраска этого соединения связана с возникновением системы одноэлектронных связей в группе атомов O — N — C — N — N — C — N — O.

Основание аурамина бесцветно + HCl → (а) Аурамин желтый

б

Рис. 16

Появление окраски у соли основания аурамина становится понятным из схемы реакции, приведенной на рис. 16, а.

Желтая окраска аурамина объясняется малой длиной системы одноэлектронных связей, так как центральный атом не может образовать одноэлектронной связи со вторым бензольным ядром.

Идентичность химических свойств, а следовательно, и валентных состояний конечных атомов азота цианиновых красителей может быть объяснена только в том случае,

если принять, что в полиметиновой цепи углеродных атомов возникает система одноэлектронных связей (рис. 16,б).

Часто наблюдаемая интенсивная окраска ковалентных комплексных соединений также обусловлена возникновением одноэлектронных связей между центральным атомом и присоединенными молекулами и ионами. Например, интенсивная окраска внутрикомплексной соли меди с аминоуксусной кислотой объясняется ее строением, приводимым на рис. 17,а.

В заключение этого раздела очень кратко остановимся на новых валентных состояниях некоторых атомов, которые вытекают из наличия одноэлектронных связей в молекулах органических, неорганических и комплексных соединений.

Рис. 17

В химии было установлено, что атом углерода может находиться в четырехвалентных состояниях: двухвалентный (=С:), четырехвалентный $\left(>C<\ \text{или}\ =C<\right)$, карбениевый $\left(>\overset{\oplus}{C}-\right)$. и карбениатовый $\left(>\underset{\cdot\cdot}{C}^{\ominus}:-\right)$. Однако наряду с этими состояниями атом углерода очень часто встречается в других валентных состояниях, а именно: формально четырехвалентный атом углерода, который образует три двухэлектронные и две одноэлектронные связи (рис. 17, б).

Следующими валентными состояниями атома углерода являются: полукарбениатовый (рис. 17, в) и полукарбениевый (рис. 17, г).

Для атома азота были известны следующие валентные состояния: трехвалентный $\left(>\ddot{N}-\ \text{или}\ =\ddot{N}-\right)$, четырехвалентный — положительный или аммониевый $\left(>\overset{\oplus}{N}<\ \text{или}\ =\overset{\oplus}{N}<\right)$, азениатовый $\left(>\overset{\ominus}{\ddot{N}}:\right)$ и аммениевый $\left(>\overset{\oplus}{N}-\right)$. Очевидно, к этим валентным состояниям необходимо добавить формально трехвалентный атом азота, в котором две связи являются обычными двухэлектронными связями и две — одноэлектронными связями (рис. 17, д). Атом N с подобными связями содержится в молекулах пиридина, хинолина и других гетероциклических соединениях и может заменять атом углерода в бензольном кольце.

Следующее весьма важное валентное состояние атома азота это полуаммониевый атом азота (рис. 17, е) с тремя двухэлектронными и одной одноэлектронной связью и положительным зарядом, равным $^1/_2\ e$.

До последнего времени считалось, что атом кислорода может проявлять следующие валентные состояния: двухвалентный $\left(>\ddot{O}:\ \text{или}\ =\ddot{O}:\right)$ одновалентный отрицательный $\left(-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:^{\ominus}\right)$ и трехвалентный положительный или оксониевый $\left(>\ddot{O}^{\oplus}-\right)$.

Необходимо также учитывать полуоксониевый атом кислорода (рис. 17, ж) с положительным зарядом, равным $^1/_2\ e$. Одновалентный атом кислорода с отрицательным зарядом $-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:^{\ominus}$ также может образовать одноэлектронную связь, в результате чего возникает новое валентное состояние (рис. 17, з), в котором заряд атома О равен минус $^1/_2\ e$.

Выводы

При рассмотрении некоторых основных проблем строения органических и неорганических веществ мы руководствовались гениальным утверждением А. М. Бутлерова, который говорил [12]: «Если попытаться теперь определить химическое строение веществ и если нам удастся выразить его нашими формулами, то формулы эти будут хотя еще не вполне, но до известной степени настоящими рациональными формулами. Для каждого тела возможна будет в этом смысле лишь одна рациональная формула, и когда создадутся известные общие законы зависимости химических свойств тела от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех его свойств».

Мы показали на конкретных примерах, взятых из различных областей химии, что этот основной принцип бутлеровского учения остается незыблемым. Для каждого химического соединения оказывается возможным написать лишь одну структурную формулу. Однако чтобы написать эту единственную структурную формулу, необходимо коренным образом изменить наши представления о типах связей. Очевидно, что кроме одинарных, двойных и тройных связей, существенное значение имеет особый тип связи — одноэлектронная связь.

Свойства этой связи, механизм ее образования совсем не были изучены физиками, а химики, не находя объяснения свойств многих органических, неорганических и комплексных соединений, стали на формальный путь объяснения и описания наблюдаемых фактов. Такой формальный характер имеет различение «главных и побочных» валентностей атомов.

Изложенное в этой статье с полной убедительностью показывает, что разделение валентности атома на «главную и побочную» не соответствует действительности. Атом проявляет одну и ту же валентность как в соединении первого порядка, так и в соединении высшего порядка. Например, атом платины в $PtCl_4$ и в $H_2[PtCl_6]$ четырехвалентен. Разница заключается лишь в том, что в первом соединении связи между Pt и Cl двухэлектронные, в то время как во втором соединении эти связи одноэлектронные.

Представление об одноэлектронной связи не является формальным приемом, позволяющим изобразить строение молекулы одной структурной формулой в согласии с учением Бутлерова. Это представление вытекает из многочисленных данных химии и подтверждается исследованиями молекул новейшими физико-химическими методами. Затронув вопросы строения из области органической и неорганической химии, естественно, мы не могли в рамках одной статьи привлечь все данные физико-химических методов исследования для доказательства наличия одноэлектронных связей в тех молекулах, которые не находили удовлетворительного объяснения с точки зрения старых представлений электронной теории и квантовой химии о типах связей.

Широкое распространение одноэлектронной связи в различных областях химии является неоспоримым фактом. И чем быстрее советские химики и физики возьмутся за разработку проблем строения молекул с точки зрения одноэлектронной связи, тем быстрее будут ликвидированы пагубные последствия теории резонанса и мезомерии.

Украинский научно-исследовательский
углехимический институт
Харьков

Поступила
23.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949, стр. 87.
2. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 737, 1951.
3. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ГИИЛ, Москва, 1948, стр. 354.
4. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 238—292.
5. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 137, 1945; А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 147, 3, 251, 1945.
6. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. М. Куськова, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 640, 647, 1945; А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 63, 1947.
7. А. Н. Несмеянов, М. И. Батуев и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 567, 578, 1949.
8. R. Kuhn, H. Katz u. W. Franke, Naturwiss., 22, 808, 1934; E. Müller u. Müller-Rodloff, Ann., 521, 81, 1935.
9. П. Селвуд, Магнетохимия, Москва, Изд-во ИЛ, 1948, стр. 145.
10. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 52—54.
11. Вицингер, Органические красители, ОНТИ. Химтеоретиздат, Ленинград, 1936.
12. А. И. Горбов, А. М. Бутлеров и химическое строение, статья в сборнике А. М. Бутлеров (1828—1886), Изд-во АН СССР, 1929, стр. 150.

ОТВЕТ М. И. БАТУЕВУ

Н. Д. Соколов

Недавно М. И. Батуев опубликовал статью под названием «Физический идеализм резонансной теории водородной связи» [1], в которой он подвергает критике мою теоретическую работу [2], посвященную водородной связи. Согласно М. И. Батуеву, «физический идеализм» моей статьи заключается в том, что она основана на расчетных методах квантовой механики (в частности, методе электронных пар), и в том, что в ней я пользовался понятием обменной энергии. Этого оказалось достаточным, чтобы развиваемые в ней представления назвать «резонансной теорией водородной связи».

Эта статья М. И. Батуева не является единичной и представляет собой одно из ряда его выступлений [3], в которых он отождествляет приближенные квантово-механические расчеты в химии с «теорией резонанса» и под флагом критики этой «теории» фактически критикует расчетные методы и представления квантовой механики.

Точка зрения М. И. Батуева находится в прямом противоречии с одним из основных положений доклада комиссии ОХН АН СССР [4], одобренных Совещанием по теории химического строения в органической химии. Именно, в этом докладе проводилась мысль, что концепция «резонанса» в своем физическом аспекте является результатом ошибочной интерпретации одного из расчетных методов квантовой механики, но по своему содержанию отнюдь не совпадает с этими расчетами. Более того, в докладе специально отмечалось, что критика идеалистической «теории резонанса» не затрагивает существа квантово-механических методов расчета, применение которых к проблемам строения молекул способствовало дальнейшему развитию учения А.М.Бутлерова*.

Свое отношение к квантово-механическим расчетам М. И. Батуев довольно ясно формулирует уже в своем первом критическом выступлении, именно, на страницах журнала «Вопросы философии» [3а], где он прямо говорит, что в сущности все приближенные квантово-механические расчеты молекул являются не чем иным, как физическим идеализмом. К этому выводу М. И. Батуев приходит, опираясь на утверждение, что те математические функции, которые служат для расчета молекул, якобы не отражают объективной реальности и представляют собой фикции. В указанной статье на стр. 87 он пишет: «Но умозрительность, а точнее, идеалистичность рассматриваемого аспекта концепции резонанса подтверждается не только тем, что указанные авторы понимают «резонанс структур» как условное обозначение одного из приближенных расчетных методов молекулы, но и тем, что они считают возможным применять для расчета реальных величин и реальных свойств молекул такие математические соотношения, которые по существу не адэкватны имеющим место в реальной молекуле физическим соотношениям. Эти соотношения неадэкватны не в смысле не совсем точного и неполного приближения, но в смысле принципиально иного предлагаемого ими «механизма» явления сравнительно с существующим в действительности физическим реальным механизмом **.

В этом же духе высказывался М. И. Батуев в своем выступлении на Совещании по теории химического строения [4].

В связи с такими заявлениями уместно было бы спросить М. И. Батуева, откуда он знает тот действительный реальный «механизм», который он противопоставляет полученному из рачета и почему он о своих знаниях в этом вопросе ничего не сообщил. Впрочем, едва ли знания М. И. Батуева об этом «механизме» превосходят то, что общеизвестно и что основано, в частности, именно на этих квантово-механических расчетах.

Поскольку М. И. Батуев своими выступлениями вносит явную путаницу в вопрос о познавательной ценности применяемых формул и приемов расчета молекул, необходимо более подробно остановиться на этом.

Как известно, в методе электронных пар приближенная волновая функция Ψ

---

* См. также [5,6].

** В статье [3а] на стр. 85 М. И. Батуев, цитируя фразу из моей статьи [5], странным образом истолковывает ее так, что, якобы, я понимаю под «теорией резонанса» приближенный метод расчета. В действительности же одной из основных идей моей статьи [5] является положение, что концепция «резонанса» представляет собой результат неправильной интерпретации некоторых квантово-механических расчетов, о чем в статье говорится в нескольких местах (см. стр. 698, 713, 717, 718) и, в частности, в том месте, которое цитирует сам М. И. Батуев.

электронов молекулы представляется как линейная комбинация определенного вида функции φ_i, каждая из которых, в свою очередь, строится по определенным обоснованным правилам, как антисимметризованная сумма произведений одноэлектронных волновых функций отдельных атомов. Функции φ_i составляются таким образом, чтобы удовлетворить определенным физическим условиям; именно, они удовлетворяют принципу Паули, учитывают валентность атомов, их расположение в молекуле и ее результирующий спин, удовлетворяют граничным условиям. Кроме того, поскольку φ_i строятся из одноэлектронных функций отдельных атомов, функции φ в известной степени отражают и свойства этих атомов. Однако при всем этом отдельным функциям φ_i не соответствуют объективно какие-либо реальные состояния молекулы. Последним могут отвечать только определенные комбинации функций φ_i, т. е. волновая функция Ψ в целом.

Для того чтобы облегчить процесс составления Ψ, функции φ_i условно изображаются в виде соответствующих валентных схем, которые, таким образом, представляют собой вспомогательные средства при расчете. Эти схемы по своему содержанию, естественно, значительно беднее функций φ_i и учитывают только валентность входящих в молекулу атомов.

Законность представления функции Ψ в виде линейной комбинации функций φ_i обосновывается вариационным принципом (метод Б. Г. Галеркина) *. Что же касается выбора тех или иных функций φ (которые отличаются друг от друга распределением электронов по атомам), то при этом руководствуются, во-первых, свойствами симметрии рассматриваемой системы электронов и, во-вторых, экспериментальными данными о строении отдельных атомов и об их взаимном влиянии в молекуле (последнее необходимо особенно в тех случаях, когда рассматриваются молекулы с резко различающимися по свойствам атомами). Разумеется, при этом неизбежно делаются те или иные предположения об электронном строении молекулы, которые в дальнейшем проверяются путем сравнения результатов расчета с опытными данными.

Получить на этом пути какие-либо новые сведения о молекуле и одновременно контролировать в общем случае правильность выбора функций φ, можно только при условии, если производится действительный расчет, определяющий энергию системы и коэффициенты, с которыми функции φ_i входят в полную волновую функцию Ψ. Определив, таким образом, последнюю, при удачном выборе функций φ_i и достаточно точном проведении дальнейшего расчета, вообще говоря, можно вычислить такие величины, как энергию разрыва отдельных связей в молекуле, дипольный момент, определить распределение электронной плотности, частоту поглощаемого света и т. п. Практически, однако, количественные расчеты молекул встречают большие математические трудности и потому более целесообразным и ценным является получение при помощи подобных расчетов качественных выводов в виде новых соотношений между различными экспериментальными данными (пример см. ниже), что может стимулировать постановку новых экспериментов. Разумеется, построенная указанным выше способом функция Ψ является более или менее грубым приближением, о степени которого можно судить путем сравнения получаемых результатов с экспериментальными данными. При расчете сложных молекул математические трудности становятся настолько серьезными даже в рамках этого приближенного метода, что их можно надеяться преодолеть только путем применения машинной счетной техники.

Из сказанного следует, что никакие попытки применения отдельных функций φ_i или тем более их схематических изображений (валентных схем) для анализа строения молекул без проведения действительного расчета не могут дать ничего нового. В самом деле, из отдельных функций φ_i как таковых, очевидно, невозможно получить какие-либо сведения о свойствах молекулы сверх тех, которые служили руководством при их составлении и выборе. Точно так же, если не производить расчета, то в общем случае невозможно контролировать правильность выбора φ_i и оценить их относительную роль в результирующей функции Ψ. Сказанное в еще большей степени относится к валентным схемам, которые еще беднее содержанием и также ничего нового о молекуле не могут сказать.

Что же сделали Паулинг и его последователи? Они начали с того, что, ошибочно трактуя валентные схемы, стали рассматривать их как объективно существующие в молекуле состояния. Развивая эту точку зрения, они превратили валентные схемы из вспомогательного средства расчета в нечто первичное, обуславливающее свойства молекулы. При таком понимании валентных схем, которые Паулинг назвал «резонанс-

---

* Оправданием применения одноэлектронных волновых функций отдельных атомов является то обстоятельство, что произведение этих волновых функций представляет собой решение соответствующего волнового уравнения рассматриваемой системы при бесконечно больших межъядерных расстояниях. Однако это произведение как таковое еще не согласуется со свойствами симметрии задачи, и потому дополнительно необходима антисимметризация.

ными структурами», они, разумеется, представляют собой фикции. Реальные факторы, обуславливающие свойства молекул, он подменил фиктивными понятиями — «резонансом» и «резонансными структурами», из которых невозможно, как мы видели, сделать никаких нетривиальных выводов, что и определило бесплодность концепции Паулинга.

Указанное толкование валентных схем и уход в область умозрительных спекуляций, наряду с механицизмом и субъективизмом [4], и характеризуют «теорию резонанса» как концепцию идеалистическую. В этой трактовке валентных схем не содержится никакого рационального зерна, и потому концепцию «резонанса», основанную на этой трактовке, следует отбросить полностью без всяких оговорок.

Однако, как мы видели из приведенной выше цитаты, М. И. Батуев считает, что порочна не подобная трактовка вспомогательных средств расчета, а сам метод расчета, ибо, по мнению М. И. Батуева, ни применяемые волновые функции, ни конечная формула для энергии, не отражают ни в какой мере объективной реальности.

Ошибочность этого утверждения ясна уже из сказанного выше. Однако еще более убедительным доказательством заблуждения М. И. Батуева является то обстоятельство, что результаты квантово-механических расчетов атомов и молекул в общем удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. При этом следует иметь в виду не столько численные совпадения, которых в области квантовой химии немного (прецизионные расчеты атомов, расчет молекулы водорода и некоторые другие), но, главным образом, воспроизведение и объяснение качественных закономерностей, установленных на опыте (объяснение насыщаемости связей, теория направленных валентностей и геометрической конфигурации молекул, расчеты и систематизация спектров молекул с сопряженными связями и ароматических соединений, предсказание некоторых особенностей взаимного влияния атомов в молекулах, расчеты дипольных моментов и распределения электронной плотности, объяснение правил ориентации при замещении в ароматические молекулы и др. *).

М. И. Батуев, повидимому, и сам понимает, что этот факт лишает его рассуждения всяких оснований. Поэтому в статье [3а] он пытается провести мысль, что эти совпадения носят «случайный характер» ([3а], стр. 87). Однако ясно, что случайное совпадение может произойти один или два раза; когда же такие совпадения получаются для весьма многочисленных объектов, рассмотренных при помощи приближенных методов квантовой механики, в том числе при помощи вариационного метода,— о чем М. И. Батуев умалчивает,— тогда это уже не случайность, а закономерность.

Таким образом, ясно, что волновые функции (Ψ и φ_i), которые применяют при расчетах молекул в методе электронных пар (а также в методе молекулярных орбит), вовсе не являются фикциями, как утверждает М. И. Батуев, но представляют собой математические выражения, которые хотя и приближенно, но отражают объективно существующие отношения и пользование которыми вполне оправдано. Аналогично этим расчетам в физике и технике широко пользуются, например, рядами Фурье, отдельным членам которых далеко не всегда соответствуют какие-либо реальные колебания системы. Однако это обстоятельство нисколько не умаляет значения метода и не делает его идеалистическим.

М. И. Батуев в своих выступлениях утверждает также, что «обменная энергия», фигурирующая в методе электронных пар, также представляет собой фикцию и не имеет познавательного значения. В связи с этим следует указать, что, разумеется, термин «обменная энергия» не имеет прямого физического смысла, как энергия какого-то явления обмена, ибо в молекулах между атомами нет процесса обмена электронов [4, 5]. Подобное толкование, распространенное в некоторых книгах и даже учебниках, представляет собой грубую вульгаризацию квантовой механики. Поэтому, если термин «обменная энергия» понимать буквально (т. е. как энергию, связанную с процессом обмена), то, разумеется, он будет обозначать фиктивное понятие. Наоборот, если соответствующий член в формуле для энергии понимать только как вспомогательное математическое выражение и не вкладывать в него того содержания, которого он не имеет, то становится совершенно очевидным, что применение к этому члену термина «обменная энергия» или лучше «обменный интеграл» не означает фикцию, ибо это выражение отражает в рамках данного метода объективно существующие квантовые свойства электронов**. Это обстоятельство, несмотря на приближенный характер метода элект-

---

* Из числа квантово-механических расчетов в химии, результаты которых подтверждают правильность теории, мы исключаем расчеты отступлений от аддитивной схемы для энергии молекул (происхождение этих отступлений Паулинг приписывал «резонансу структур»); на наш взгляд эти расчеты не являются показательными в силу причин, рассмотренных нами в другом месте [9].

** Следует иметь в виду, что «обменная энергия» (обменный интеграл), фигурирующая в расчетах по методу электронных пар, отличается от так называемой «энергии резонанса», фигурирующей в расчетах Паулинга и его последователей. «Энергия резонанса» по существу представляет собой разность результатов двух расчетов одной и той же молекулы, произведенных с различной степенью приближения, и, очевидно, не характеризует каких-либо свойств самой молекулы (см. ниже). М. И. Батуев ошибочно ставит между этими понятиями знак равенства.

ронных пар, и определило жизненность и плодотворность последнего. Разумеется, в других методах расчета эти свойства электронов будут отражаться иным образом, в иной форме, но это обстоятельство нисколько не умаляет значения метода электронных пар. Напротив, этот метод и фигурирующий в нем обменный интеграл исторически имели и имеют в настоящее время большое познавательное значение. В качестве примера достаточно указать, помимо расчета молекулы водорода, на то обстоятельство, что анализ именно обменного интеграла привел к предсказанию явления значительного уменьшения взаимного влияния двух смежных частей молекулы с сопряженными π-связями при выведении ее из компланарности.

Из сказанного выше следует, что обвинение М. И. Батуевым расчетных методов квантовой химии в принципиальной порочности и идеализме и отождествление их с концепцией «резонанса» абсолютно несостоятельно и его точка зрения, разумеется, глубоко ошибочна и вредна.

Мысль о том, что к концепции «резонанса» относится только неправильная интерпретация квантово-механических расчетов и возникшие отсюда спекулятивные построения, но не сами эти расчеты, была высказана мною еще в 1949 г. в статье [5], в которой была дана первая в основном правильная и в физическом аспекте исчерпывающая критика «теории резонанса». Пользуясь случаем, отмечу, однако, что наряду с этим в статье [5] содержались некоторые неточности и неправильные положения. Главное из них заключается в том, что я пытался противопоставить «теорию резонанса», как порочную концепцию, «теории мезомерии», которую назвал «действительным достижением современной теории химической связи». При этом в понятие «мезомерии» я неудачно пытался вложить содержание, которого в это понятие ни один из ее авторов не вкладывал. Так, например, на стр. 699, говоря об изображении молекул при помощи нескольких структурных формул, я писал: «По существу этот способ представляет собой новый метод качественного учета мезомерии и других подобных эффектов, выражающихся в различного рода смещениях и деформациях электронных оболочек молекулы под влиянием различных заместителей и других факторов». При таком понимании термин «мезомерия» должен был бы обозначать, например, тот факт, что при переходе от бензола к нитробензолу или от гексатриена к бензолу распределение плотности π-электронов каким-то образом изменяется. Однако такое толкование понятия «мезомерии» не имеет ничего общего с общепринятым толкованием и в действительности «теория мезомерии», как вполне определившаяся за рубежом концепция, имеет содержание, которое по сути дела совпадает с содержанием «теории резонанса». Тождественность идейного содержания этих «теорий», отмеченная в решении указанного Совещания, определяется тем, что обе они при анализе строения реальной молекулы апеллируют к фиктивным структурам, якобы содержащимся в этой молекуле. Именно в этом и заключается источник методологической и философской порочности обеих концепций.

Другой важный недостаток моей статьи [5] заключается в том, что, критикуя «теорию резонанса», я не дал в ней критического анализа моих собственных прежних высказываний по поводу этой теории*. В связи с этим отмечу, что во введении к статье [7] я в свое время (1944 г.) писал следующее: «Идея волномеханического резонанса дала многое для теоретической химии, но ее слабым местом до сих пор является отсутствие достаточного критерия для количественной оценки роли отдельных резонирующих структур». И далее: «Для случаев так называемого внутреннего резонанса, т. е. электронного обмена между соседними атомами, расчет соответствующих интегралов несколько доступнее, чем в случае внешнего резонанса». Подобные фразы свидетельствуют о том, что в то время я придерживался ошибочной точки зрения. Однако нельзя не отметить, что ни в этой, ни в других статьях я не только не пользовался «теорией резонанса», как таковой, но, напротив того, пытался разработать метод такой качественной трактовки некоторых вопросов теории химической связи, которая в известном смысле была противопоставлена трактовке, основанной на концепции «резонанса». В работах [7, 8] я поставил перед собой задачу установления зависимости свойств молекул от параметров, характеризующих отдельные атомы, в качестве которых мною были выбраны эффективный заряд z, действующий на каждый из внешних электронов атома и эффективное главное квантовое число n. Развивая эти представления, я предложил приближенный способ учета влияния соседних и более удаленных атомов на энергию связи двух непосредственно взаимодействующих атомов, что нашло применение прежде

---

* Отмечу также некоторые другие погрешности, имеющиеся в статье [5]. 1) Критически анализируя на стр. 716 понятие «электронного обмена» в молекуле H_2, я считал, что оно не имеет прямого физического смысла (как явление) только при близких междуатомных расстояниях, в то время как в действительности это утверждение относится к любым расстояниям. 2) Предложенный мною на стр. 709—710 способ объяснения отступлений от аддитивной схемы органической химии мне представляется в настоящее время по меньшей мере недостаточным, поскольку в нем не учитывается различие в энергиях σ-связей молекул предельных и непредельных углеводородов. 3) Функция (3) (стр. 714) в действительности не является собственной функцией того оператора, который имеется в виду в тексте.

всего при объяснении относительной устойчивости молекулярных комплексов типа $H_3N...BF_3$. В концепции «резонанса» это влияние «учитывается» тем, что выписываются дополнительные «резонансные структуры», которые в сущности ничего не объясняют. В моей же работе предлагалось учитывать это влияние путем соответствующего изменения эффективных зарядов z непосредственно связанных атомов, которое можно приближенно оценить из дипольных моментов или каким-либо иным образом (например, при помощи метода парамагнитной релаксации).

Кроме этого отличия в идейном направлении моих работ от направления концепции «резонанса», следует отметить еще то обстоятельство, что квантово-механический расчет, проделанный в статьях [7,8], а также в рассмотренных ниже более подробно статьях [2] и [18], существенно отличается от расчетов многоэлектронных молекул Паулинга, Уэланда и других. Один из серьезных дефектов работ этих авторов, использующих метод электронных пар, заключается, как известно [4, 5], в том, что в них по существу производится сравнение результатов двух расчетов одной и той же системы, сделанных с различной степенью приближения (первый расчет производится с одним из слагаемых волновой функции, а второй — с несколькими). Разность полученных таким образом значений энергии, называемая «энергией резонанса», очевидно, не может характеризовать собой какую-либо реальную физическую особенность молекулы. В отличие от такого приема, я, пользуясь также методом электронных пар, произвожу сравнение ряда систем, рассчитанных с одной и той же степенью приближения, причем свойства этих систем отражаются у меня в выражении для энергии через посредство указанных выше параметров z и n, характеризующих отдельные атомы. Именно эти обстоятельства дают возможность установить, какие реальные факторы способствуют образованию данной связи и как зависит ее энергия от свойств этих атомов. Подобного рода качественные выводы на современном этапе развития расчетной техники представляются более ценными, чем получение отдельных численных результатов, поскольку для этой последней цели существующие методы расчета молекул часто слишком грубы.

Обратимся теперь к упомянутой выше статье М. И. Батуева «Физический идеализм резонансной теории водородной связи» [1].

Как уже указывалось выше, и здесь автор исходит из утверждения, что математические расчеты молекул являются неотъемлемой составной частью «теории резонанса». Понятно, что с такой позиции М. И. Батуев любую работу, содержащую приближенную волновую функцию и обменный интеграл, будет считать порочной.

Однако в действительности моя статья [2], посвященная в основном квантово-механическим расчетам, к собственно концепции «резонанса» никакого отношения не имеет.

В самом деле, в этой статье не содержится ни одного характерного для этой концепции атрибута: в ней нет ни в явном, ни в скрытом виде каких-либо ссылок на «резонанс» или «резонансные структуры», как объективно существующее явление или состояние, не делается никаких попыток что-либо объяснить при помощи этих спекулятивных понятий и даже сами термины эти не применяются.

В этой статье, развивая представления предыдущих работ [7, 8], я, наоборот, стремился ввести в расчет такие характеристические параметры, которые были бы тесно связаны с опытными данными и позволяли бы установить взаимосвязь между свойствами рассматриваемого соединения и свойствами взаимодействующих атомов. Для установления такой взаимосвязи я пользовался методом электронных пар, причем при составлении волновой функции в качестве вспомогательного средства при расчете пользовался соответствующими валентными схемами. Такое применение валентных схем не имеет ничего общего со спекуляциями Паулинга и, вопреки мнению М. И. Батуева, как мы видели выше, не содержит в себе ничего порочного.

В начале статьи [2], прежде чем приводить результаты расчета, я даю несколько иную, чем в предварительном сообщении [10]*, наглядную картину водородной связи, пользуясь, в частности, некоторыми образами, которые возникают в связи с этим расчетом. Сначала я указываю, что равновесное расстояние H...O в комплексе O—H...O при наличии водородной связи значительно меньше равновесного расстояния между атомами H и O соседних молекул (в твердой фазе), не соединенных этой связью. Далее я привожу цифры, характеризующие энергию, которую надо было бы затратить, чтобы сблизить две таких молекулы до расстояния H...O, типичного для комплексов с водородной связью. Эти значения энергии, полученные различными авторами (см. литературу в [2, 18]) путем квантово-механических расчетов взаимодействия гомеополярных молекул (или атомов), составляют несколько десятков килограммкалорий. Отсюда следует несостоятельность предположения, которое не раз фактически делалось в литературе, о том, что взаимодействие полярных молекул в комплексе $RA—H...BR_1$ ($A,B=N,O,F$) отличается от взаимодействия гомеополярных молекул в основном только наличием электростатического притяжения диполей. В самом деле, поскольку энергия этого притяжения может составить, как следует из литературных данных, всего 6—10 кал, а энергия отталкивания в несколько раз превосходит это значение, то, есте-

* См. первую сноску в цитированной литературе статьи [2].

ственно, при этом устойчивого комплекса не получится. Следовательно, должны существовать дополнительные факторы, обеспечивающие его стабильность. Последовательный квантово-механический расчет взаимодействия полярной молекулы с атомом приводит к выражению для энергии, которое отличается от выражения в случае взаимодействия гомсополярных молекул, в основном, двумя факторами: во-первых, при том члене ($P_1 > 0$), который ранее представлял собою полную энергию (за вычетом кулоновской), появляется множитель ω, несколько меньший единицы, обусловленный уменьшением электронной плотности вблизи атома Н, и, во-вторых, появляется дополнительный член ($P_2 < 0$), характеризующий энергию притяжения, связанную с изменением в распределении электронной плотности атома В в поле АН. Это выражение для энергии комплекса определенным образом зависит от свойств образующих его атомов (через характеристические параметры z и n) и пригодно для всех возможных случаев полярности связи А—Н, начиная от ионной и кончая гомеополярной.

Если расчет производить непоследовательно, именно, не учитывать члена P_2 (см., например, [11]), что физически означает предполагать оболочку атома В в комплексе А—Н...В «недеформированной», то практически единственное различие между случаями гомеополярной и полярной связи А—Н будет заключаться в появлении во втором случае при P_1 множителя ω, т. е. в незначительном (на 20—40%) снижении отталкивания. Имея в виду это обстоятельство и стремясь показать необходимость учета «деформации» атома В (энергию которой я не очень удачно назвал обменной), я в статье [2] писал: «Хотя в случае полярных молекул это отталкивание, вероятно, несколько меньше, однако едва ли одни электростатические и дисперсионные силы могут его преодолеть...»

Превратно истолковав эти и другие фразы нашей статьи, М. И. Батуев пытается провести мысль, что я, якобы, перенес на комплексы с водородной связью отношения, наблюдаемые в случае взаимодействия гомеополярных молекул. В действительности, однако, одним из основных положений моей статьи [2] является доказательство незаконности такого переноса и выяснение специфики водородной связи.

Из сказанного выше следует, что, вопреки мнению И. М. Батуева, два слагаемых ωP_1 и P_2 (входящие в выражение для энергии наряду с членами кулоновского взаимодействия), независимо от того, как их назвать, представляют собой не вымысел, а следствие квантово-механического расчета, основанного на определенной физической модели комплекса А—Н...В; каждая из этих величин отражает в рамках данного метода определенные свойства этого комплекса, и анализ этих величин способствовал выяснению природы водородной связи.

Разумеется, при трактовке результата расчета эти слагаемые можно было бы, вообще говоря, не разделять и говорить прямо о сумме $\omega P_1 + P_2$. Тогда мы сказали бы, что при переходе от системы А—Н...В с гомеополярной группой А—Н к системе с полярной группой энергия взаимодействия (за вычетом кулоновской части) снижается от значения P_1 до значения $\omega P_1 + P_2$, причем эта сумма, вообще говоря, может даже стать отрицательной. Таким рассмотрением М. И. Батуев был бы, повидимому, удовлетворен, ибо его весьма смущает именно раздельная трактовка этих слагаемых. Однако последняя не только законна, но и более целесообразна, ибо, во-первых, каждое слагаемое в отдельности имеет ясный физический смысл, и, во-вторых, как показывает расчет, эти слагаемые по-разному зависят от межатомных расстояний и от характеристических параметров [2].

М. И. Батуев в нескольких местах своей статьи [1] проводит мысль, что результаты моего расчета якобы не имеют экспериментального подтверждения. Однако это неверно. Естественно, ввиду приближенного характера этого квантово-механического расчета, от последнего можно требовать только качественных выводов, а потому и сравнение с экспериментальными фактами должно производиться только в этом плане.

На основе проделанного расчета удается установить характер зависимости энергии водородной связи А—Н...В от свойств атомов (характеристических параметров) и выяснить некоторые факторы, обуславливающие специфичность атома водорода в образовании этого вида связи. Далее, удается установить характер зависимости энергии водородной связи от межатомных расстояний, причем выясняется принципиально важное обстоятельство, именно, что остаточный заряд атома Н (и А) в группе АН существенно зависит от расстояния А—Н, вследствие чего энергия взаимодействия А—Н с атомом В оказывается зависящей непосредственно от этого расстояния. Можно показать [12, 19], что именно последнее обстоятельство обуславливает тот факт, что смещение частоты колебаний А—Н под влиянием водородной связи происходит в сторону коротких волн на несколько сот см$^{-1}$, в чем и заключается основное спектроскопическое проявление этой связи, которое невозможно объяснить с точки зрения электростатической теории *.

Далее, зная из квантово-механического расчета характер зависимости энергии комплекса А—Н...В от межатомных расстояний и аппроксимируя ее простой функцией,

* Отсюда, между прочим, следует несостоятельность представления М. И. Батуева [3в] о причине смещения «несущей» частоты АН под влиянием образования комплекса. Это представление основано на предположении о чисто электростатическом взаимодействии неизменных остаточных зарядов атомов Н и В.

удается вычислить основную частоту колебаний АН в комплексе [2, 12, 13], причем результат расчета согласуется с опытными данными *.

Все указанное в своей совокупности в значительной степени способствует выяснению факторов, обуславливающих устойчивость водородной связи и специфику ее спектроскопических проявлений. Это, в свою очередь, позволяет выяснить роль водородной связи в процессах перехода протона и установить взаимосвязь между смещением частоты АН, обусловленным образованием комплекса АН...В, и скоростью перехода протона в реакциях типа

$$\mathrm{AH} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A}^- + (\mathrm{HB})^+,$$

а также константой равновесия этого процесса [13,14], что также подтверждается фактами.

Таким образом, расчет четырехэлектронной системы А—Н...В при помощи метода электронных пар привел к ряду новых представлений и новых отношений между различными величинами и представляет собой тот пример расчета, который мы имели в виду на стр. 466.

М. И. Батуев считает, что для трактовки природы водородной связи достаточно указать на то, что радиус водорода в полярной молекуле А—Н очень мал. Однако ссылка на малый радиус Н, определенный из опытного значения расстояния А...В в комплексах с водородной связью, сама по себе еще ничего не объясняет, а только констатирует (в условных образах) экспериментальный факт. Задача, очевидно, заключается не в этой констатации, а в том, чтобы действительно объяснить экспериментальные факты, в частности, причину малости радиуса атома водорода. Моя работа [2] преследовала именно эту цель, и действительно дала объяснение некоторых фактов.

Из сказанного, в частности, следует, что, бездоказательно отрицая мои представления о природе водородной связи, М. И. Батуев взамен им фактически ничего не предлагает. Это обстоятельство весьма характерно для его выступлений, что было отмечено также на Совещании по теории химического строения ([4], см., например, стр. 252).

Едва ли представляет интерес останавливаться на всех пунктах критики М. И. Батуевым моей статьи [2], большей частью основанных на искажении смысла ее текста или просто на недостаточном знании обсуждаемого предмета **. Для дополнительной характеристики научного уровня этой критики и приемов дискуссии ее автора приведем еще только один пример.

На стр. 999 М. И. Батуев, пытаясь найти в статье [2] внутреннее противоречие, уверяет читателя, что молекула HF почти ионная и в соответствии с этим для нее следует положить $\omega \simeq 0$. Однако, как известно, дипольный момент молекулы HF равен 1,91 D, откуда следует, что $\omega \simeq 0{,}56$ [2]; если бы она действительно была почти ионной, то ее дипольный момент был бы равен приблизительно 4,3 D. Далее, считая ω почти равным нулю и отмечая, что при этом величина ωP_1 почти исчезает и потому много меньше $-P_2$, М. И. Батуев находит, что это обстоятельство противоречит произведенной мною в статье [2] приближенной оценке. Однако М. И. Батуев упускает, что в этой статье оценивались и сравнивались не величины ωP_1 и $-P_2$, как пишет он, а величины P_1 и $-P_2$, которые, вообще говоря, и в случае почти ионной молекулы могут иметь близкие значения.

Что же предлагает сам М. И. Батуев в области теории водородной связи? Как указывалось выше, в своей статье [1] он ничего не предлагает. Ничего принципиального не вносят в теорию водородной связи и другие его статьи, посвященные этому вопросу [15, 16]. Так, его чисто качественная «частотно-модуляционная теория» спектроскопических проявлений водородной связи [15] не содержит никаких принципиально новых положений по сравнению с концепцией Б. И. Степанова [17] и является по существу

---

* В статье [12] кратко описан квантово-механический расчет частот колебаний в системе А—Н...В, основанный на той же модели, что и в статье [2]. Как показано в более подробной статье, опубликованной в ЖЭТФ [20], этот расчет приводит, в частности, к выводу, что в спектрах комплексов с водородной связью должны существовать от одной до трех слабых полосок, смещенных по отношению к основной полосе в сторону коротких волн на целое кратное частоты межмолекулярных колебаний, причем расчет позволяет оценить относительную интенсивность этих полосок.

** В статье [2] у меня имеется действительная (непринципиальная) ошибка, которой М. И. Батуев не замечает. Пользуюсь случаем ее исправить. В формуле (10) второе уравнение записано неверно: вместо $(\partial E/\partial r)_{r=r'_0}=0$ следует написать: $(\partial E/\partial r)_{r=r'_0,\ R=R_0}=0$. В соответствии с этим в формуле для r_0 следует положить $R = R_0$ и соответствующим образом изменить формулу для f. Поскольку при численной оценке в статье [2] я как раз полагал $R = R_0$, то все сделанные в ней выводы остаются в силе. Отмечу также, что в формуле (7) [2] имеется опечатка: знак перед правой частью должен стоять обратный.

попыткой перевода квантовых представлений последнего на язык классических представлений. Как известно, методы и представления классической физики лишь весьма приближенно могут отражать законы микромира, когда речь идет о таких тонких процессах, как взаимодействие излучения с веществом, и в этом смысле попытка М. И. Батуева представляет собой шаг назад. Можно заранее утверждать, что в рамках его представлений невозможно количественно объяснить основных спектроскопических проявлений водородной связи, поскольку классические методы не охватывают таких чисто квантовых эффектов, как преддиссоциация, играющая важную роль в спектроскопии водородной связи [17], и не могут привести к правильному распределению интенсивности.

Что касается другой статьи М. И. Батуева [16], в которой он рассчитывает энергию активации перехода протона, то следует отметить, что эти расчеты, выполненные на уровне состояния теории в начале 30-х годов, не представляют какой-либо ценности. Это видно хотя бы уже из следующего. Указанные расчеты основаны на предположении, что потенциальная кривая системы АНВ, соответствующая переходу протона от А к В, или обратно, может быть представлена как результат простого наложения двух функций Морзе, одна из которых относится к изолированной молекуле АН, а другая — к НВ. Как известно, при определении энергии активации при помощи такого графика не учитывется влияние среды и взаимодействие связей А—Н и Н—В в комплексе АНВ, что приводит к значительной ошибке [13], [14]. Далее, при указанном построении левая и правая потенциальные ямы предполагаются М. И. Батуевым одинаковой глубины; это в ряде случаев неверно, как, например, в случае следующих переходов, которые рассматривает М. И. Батуев: $(OH)^- + O \rightleftharpoons O^{--} + (OH)^+$, $HOH + OH_2 \rightleftharpoons HO^- + (HOH_2)^+$.

Сказанное выше в достаточной мере показывает несостоятельность критики М. И. Батуевым нашей статьи [2].

Как указывалось выше, главное во всех критических выступлениях М. И. Батуева — под флагом критики концепции «резонанса» любыми средствами опорочить квантово-механические расчеты и провозгласить их идеалистическими. Однако вопреки утверждениям М. И. Батуева эти расчеты в основном правильно отражают действительные отношения, и их необходимо развивать и совершенствовать.

Едва ли можно сомневаться в том, что распространение точки зрения М. И. Батуева, призывающего отказаться от существующих квантово-механических методов расчета и в то же время не предлагающего никаких других, более совершенных методов, могло бы оказать отрицательное влияние на развитие советской науки.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
30.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 25, 995, 1951.
2. Н. Д. Соколов, ДАН, 58, 711, 1947.
3. а) М. И. Батуев, Вопросы философии, № 2, 1951; б) Он же, Выступление на совещании по теории химического строения [4]; в) Он же, Журн. физ. химии, 25, 884, 1951.
4. Совещание по теории химического строения в органической химии, Стенограмма, АН СССР, 1952.
5. Н. Д. Соколов, Усп. химии, 18, 697, 1949.
6. Д. Н. Курсанов, М. Г. Гоникберг, Б. М. Дубинин, М. И. Кабачник, Е. Д. Каверзнева, Е. П. Прилежаева, Н. Д. Соколов, Р. Х. Фрейдлина, Усп. химии, 19, 529, 1950; Н. Д. Соколов, [4], стр. 424.
7. Н. Д. Соколов, Журн. физ. химии, 77, 1944.
8. Н. Д. Соколов, Сб. работ по физ. химии, АН СССР, 1947, стр. 91.
9. Н. Д. Соколов, Журн. физ. химии, 26, 1036, 1952.
10. Н. Д. Соколов, Журн. физ. химии, 20, 587, 1946; Acta Physicoch. URSS, 21, 380, 1946.
11. Г. В. Цицишвили, Изв. АН СССР, ОХН 2, 162, 1950.
12. Н. Д. Соколов, ДАН, 82, 369, 1952.
13. Н. Д. Соколов, ДАН, 60, 825, 1948.
14. Н. Д. Соколов, Сб. «Катализ» (Труды Всесоюзного совещания по катализу), Киев, 1950, стр. 62.
15. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 23, 1399, 1949.
16. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 23, 1405, 1949.
17. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 20, 407, 1946; М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1949, гл. 26.
18. Н. Д. Соколов, ЖЭТФ, 23, 315, 1952.
19. Н. Д. Соколов, ЖЭТФ, 23, 392, 1952.
20. Н. Д. Соколов, ЖЭТФ, 23, 404, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Т-02068 Подписано к печати 20/III 1953 г. Печ. л. 13,7 + 3 вклейки

Уч.-изд. л. 15,7 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. лист 5. Зак. 1028. Тираж 3925 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

29

Цена 15 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

Имеются в продаже книги:

Бродский А. И. Химия изотопов. 1952 г. 352 стр. с илл., 3 вкл. Ц. 22 р. 50 к. в переплете.

Веселовский С. Ф. Стеклодувное дело. (Руководство по технике лабораторных стеклодувных работ). 1952 г. 249 стр. с илл. Ц. 11 р. 75 к. в переплете.

Исследование по коррозии металлов. Вып. 1. (Труды Института физической химии. Вып. II.). 1951 г. 291 стр., 13 вкл. Ц. 15 р. 20 к.

Исследования по коррозии металлов. Вып. 2. Новые методы и приборы для коррозионных испытаний. (Труды Института физической химии. Вып. III). 1951 г. 85 стр. с илл. Ц. 3 р. 60 к.

Исследования по коррозии металлов. Вып. 3. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов. Исследование защитных пленок на металлах методом электропроводности. (Труды Института физической химии. Вып. IV.). 1952 г. 60 стр. Ц. 3 р. 60 к.

Кочешков К. А. и Сколдинов А. П. Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута. Вып. 8. Под общей ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова. 1947 г. 206 стр. с илл. Ц. 16 р. 80 к. в переплете.

Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В. Кобальт. Отв. ред. акад. Г. Г. Уразов. 1949 г. 175 стр. с илл. Ц. 6 р. 80 к.

Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. Труды Всесоюзной конференции по катализу. Под ред. чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинского и др. 1949 г. 443 стр. с илл. Ц. 25 р. 60 к. в переплете.

Порай-Кошиц М. А. Рентгенографическое исследование структуры тетранитропалладита калия. 1948 г. 105 стр. с рис. и табл. Ц. 4. р. 80 к.

Указатель к журналу «Русского физико-химического общества». Часть химическая за 1919—1930 гг. Тт. 51—62. Под ред. С. Н. Данилова. 1948 г. 154 стр. Ц. 14 р. 40 к.

Фигуровский Н. А. Очерк возникновения и развития угольного противогаза Н. Д. Зелинского. Под ред. и с пред. акад. М. М. Дубинина. 1952 г. 202 стр. с илл. Ц. 7 р. 90 к. в переплете

Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. 1952 г. 280 стр., Ц. 13 р. 50 к.

Химия в изданиях Академии наук СССР. Вып. 2. 1931—1935. Составили О. П. Каменоградская и В. П. Алексеев. (Химическая литература. Том I, вып. 2) 1951 г. 245 стр. с илл. Ц. 15 р. 30 к. в переплете. (Подробный предметный указатель).

Книги продаются в магазинах «Академкнига», а также высылаются наложенным платежом.

Заказы адресовать: Москва, Б. Черкасский пер., 2, Контора «Академкнига».